

由小麦胚芽提取天然生育酚的研究

丁霄霖 张大煜 黄卫宁

(食品资源科学与工程系)

摘要 经热处理以钝化脂肪氧化酶,进行了小麦胚芽提取天然生育酚的实验和研究。用95%的乙醇水溶液浸出小麦胚芽,浸出液经脱溶、浓缩和精制处理,得到天然生育酚浓缩物,其生育酚总含量为2153.2mg/100g;用石油醚浸出小麦胚芽得到毛油,毛油经精炼得精炼胚芽油,在高真空和高温下脱臭得脱臭馏出物,脱臭馏出物经一系列精制处理得到天然生育酚浓缩物,其生育酚总含量为2067.6mg/100g。

主题词 天然;生育酚;小麦;胚芽;萃取

中图分类号 TQ467

0 前言

生育酚即V-E,是重要的一类抗氧化剂,1922年H Evans首先发现并命名为“抗不育维生素”。此后经数十年深入研究,又发现了它的许多新的生理作用。它是保持人体健康的主要维生素之一。因此V-E已被用作医治冠心病、动脉硬化、血栓、血液循环障碍、营养性脑软化、妇女不育症、内分泌机能衰退、肝功能障碍等病症。近来V-E也被用作抗癌及预防老年性疾病的药物。

生育酚是色满(苯并-二氢呋喃)的衍生物,其分子结构如图1,由于苯环上甲基数及位置的不同,它有 α -, β -, γ -及 δ -4种异构体;又因2位上C原子的构型不同,每种异构体又可分为两种构型,即*d*构型(右旋型)和*dl*构型(消旋型)。

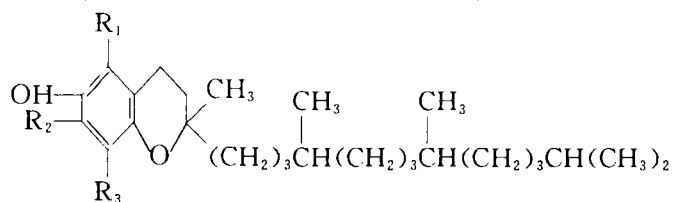


图1 生育酚的分子结构

收稿日期:1994-09-11

表 1 生育酚的异构体

异构体	化学命名	R ₁	R ₂	R ₃
α -	5,7,8-三甲基生育酚	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β -	5,8-二甲基生育酚	CH ₃	H	CH ₃
γ -	7,8-二甲基生育酚	H	CH ₃	CH ₃
δ -	8-甲基生育酚	H	H	CH ₃

酚外又发现有 α -, β -, γ -, δ - 三烯生育酚(tocotrienol)。三烯生育酚在分子的侧链上有三个双键如图 2。

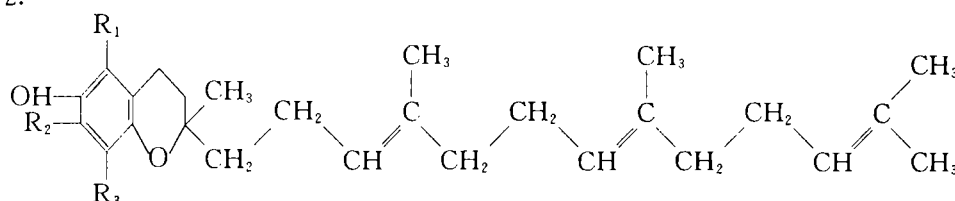


图 2 三烯生育酚的结构式

天然生育酚均属 *d* 构型(右旋型), 合成的 V-E 中均是 *dl* 构型(消旋型), 且合成 V-E 只含有 *dl*- α - 一种生育酚。

在美、日等国, 用作人类食品及医药的 V-E 都青睐于天然 V-E, 合成 V-E 主要用作动物饲料添加剂。两国天然 V-E 的年产量均在 600~700t 左右。天然 V-E 售价(70%)为 14000~15000 日元/kg, 合成 V-E 为 11000~12000 日元/kg。

一系列动物试验证实天然 V-E 无论在生理活性上还是在安全性上都优于合成 V-E, 因为人和动物的体脂、血液脂质、脏器脂质、脑脂、骨髓脂质对 V-E 的需求决非 α -V-E 一种, 实际发现需要 4~5 种, 因此小麦胚芽油中的 V-E, 其 7mg 就足以与合成 V-E 200mg 有相当的效用。

但我国目前用作食品及医药的 V-E 制品均系合成 V-E, 是由煤焦油中提取的三甲基氢醌和溴植烯在脱水剂作用下经过缩合反应而制得的 *dl*- α - 生育酚。因此, 开发和提取天然 V-E 已成当务之急。

然而自然界中含天然 V-E 最丰富的资源小麦胚芽却至今尚未获得良好的应用, 由于在制粉过程中设备及工艺的限制, 小麦胚芽大都混入麸皮, 作饲料之用。现在在引进的专用粉生产线上如不把胚芽提出则会导致面粉品质下降。这些引进设备大都具有提胚设备, 一般可提胚 0.2%~0.4%, 因此一条日加工 200t 小麦的生产线可生产胚芽 400~800kg/d, 上海面粉公司平均每天可提胚芽 2.5t 左右。因此, 开发和利用这一资源正是面粉行业急待解决的课题。

鉴于富含天然 V-E 的小麦胚芽这一资源急待开发利用, 因此选定由小麦胚芽作原料来提取天然 V-E, 经初步试验, 已探索出提取天然 V-E 的工艺路线, 结果表明提取工艺路线是可行的, 若进一步深入研究, 并改进提取和精制的设备, 有可能使提取的天然 V-E 的质量及得率提高, 无疑将对我国食品、医药行业产生有益的作用。

1 实验与研究

1.1 原料的预处理及小麦胚芽油的提取

由于结构和构型上的差异, 4 种异构体显示出不同的生理活性及特殊的化学性质。其中以 *d*- α - 型的活性最大, 顺序为 α - > β - > γ - > δ -, 对于同一种生育酚(如 α -), *d* 构型(右旋型) 优于 *dl* 构型(消旋型)。

在天然 V-E 中除发现 α -, β -, γ -, δ - 生育

- 1) 原料 小麦胚芽 上海面粉公司提供。
- 2) 预处理的目 由于小麦胚芽中脂肪氧化酶的活动使它极易变质,提出胚芽若不及时处理,则所得小麦胚芽油的酸值及过氧化值均明显上升,将导致败坏。
- 3) 预处理方法 经比较后选用较适宜的热处理方法是向料层高度为 3cm 的小麦胚芽鼓入 115℃ 的热空气,时间为 30min,就可有效地实现钝化脂肪氧化酶的目的。
- 4) 胚芽油的提取 把经热处理钝化后的胚芽在玻璃浸出器中用石油醚(B. P. 30~60℃)浸出,所得混合油经脱溶后得到毛油,毛油经水化、碱炼后得精炼小麦胚芽油,分析其酸值及过氧化值和各种 V-E 的含量。
- 5) 结果比较 经热处理钝化后的小麦胚芽无论立即浸出提油或放置数月后再浸出提油,所得油脂品质基本不变。对照数据如表 2 所示。

钝化后胚芽贮存期(月)	0	7
浸出毛油的酸值	6.0	6.35
浸出毛油的过氧化值(meq/kg 油)	3.89	4.36

对比数值证实钝化后小麦胚芽贮藏 7 个月并未发生明显的氧化变质,证明热处理钝化起到有效的作用。

6) 贮存期不同的小麦胚芽中天然 V-E 含量变化 经钝化后的小麦胚芽即使贮藏期相差 7 个月,但浸出所得毛油在水化、碱炼成精炼油后,此精炼油中天然 V-E 含量的变化甚微,对照数据见表 3。图 3 为它们的 HPLC 的分离色谱图。

V-E	α -T	α -T ₃	β -T	γ -T	δ -T	总 V-E
0	251.5	6.6	85.2	16.3	170.4	530.0
7 个月	248.5	6.8	83.4	16.5	167.3	522.5

上述数据证实钝化处理已有效地抑制脂肪氧化酶的活动,保证从中提取的小麦胚芽油质量及天然 V-E 含量基本不变。

1.2 天然 V-E 的提取、浓缩和精制

1.2.1 用乙醇水溶液作溶剂的提取试验

方法及工艺路线如下:

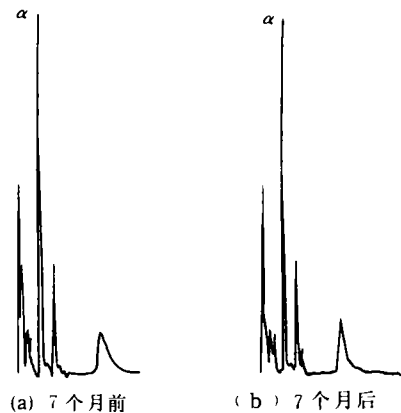
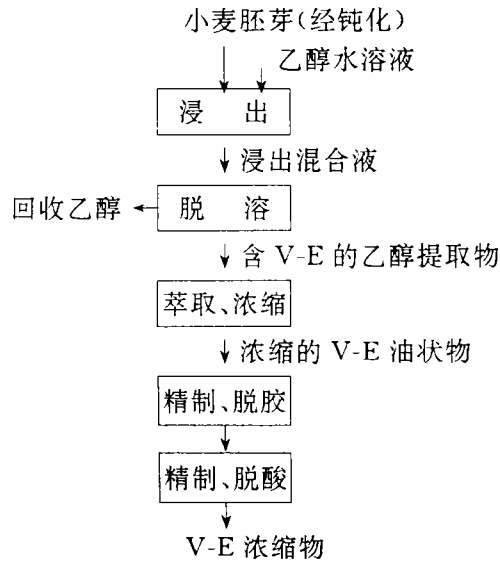


图 3 精炼油中 V-E 的 HPLC 色谱图

色谱条件 5 μ m Lichrosorb Si60 250 $\times$ 4.6mm 作色谱柱 正己烷/异丙醇为 98.5/1.5 (v/v) 作流动相。检测 UV 292nm;0.08AUFS(灵敏度)。流速 1ml/min;10 μ l(进样量)。

浸出 取 1000g 经钝化处理的小麦胚芽装入具夹套的有水浴保温的玻璃浸出器中,加入约 1800ml 的乙醇水溶液(浓度分别为 85%,87%,90%,93%,95%及无水乙醇),浸泡料胚 10min 后采用上端不断滴加新鲜溶剂,下端放出并收集浸出液的方法进行渗滤式浸出。溶剂总用量为 3000g,料胚:溶剂为 1:3。浸出温度控制在 65~70℃,总浸出时间为 2h。

脱溶 将所得浸出液经蒸馏、汽提以回收乙醇,留下液体经静置、冷却,由器底析出糖类及胶质,从上层获得含 V-E 的乙醇提取物。

萃取、浓缩 用石油醚对乙醇提取物作液液萃取,用以萃取出其中油溶性物质及 V-E,同时加入蒸馏水使乙醇残留液均转入水相,以洗净水溶性杂质。经三次萃取,合并醚相于旋转蒸发器中回收石油醚后得浓缩的含 V-E 的油状物。

精制、脱溶 在浓缩的油状物中加入丙酮,经低温静置、分离除去丙酮不溶物后将丙酮溶液在旋转蒸发器中回收丙酮,得脱胶后的 V-E 浓缩物。测定其酸值。

精制、脱酸 按酸值计算理论加碱量以对脱胶后 V-E 浓缩物作碱炼,得精制的含 V-E 的浓缩物,用 90℃热蒸馏水洗涤数次,获得含 V-E 的浓缩物精品,由 HPLC 法测定 V-E 含量。

1) **结果及分析** 以 95%的乙醇作溶剂浸出和精制所得 V-E 浓缩物中含 V-E 量最高,脱胶后的浓缩物经碱炼脱酸后其酸值由 5.62 降至 0.55,V-E 总含量降为 2153.2mg/100g。结果见表 4。

表 4 不同浓度乙醇液浸出和精制 V-E 的数据

乙醇液浓度 (W/W)	比重	浸出液总重 (g)	乙醇提取物 (g)	萃取、浓缩后得含 V-E 的油状物 (g)	精制脱胶后 V-E 浓缩物 (g)	脱胶后 V-E 浓缩物中含 V-E 总量
85%	0.833	2556	294	21.1	7.1	1123.7
87%	0.820	2578	278	29.4	9.5	1465.6
90%	0.813	2590	197	30.5	9.5	1341.5
93%	0.805	2602	182	33.4	10.2	1837.7
95%	0.799	2646	170	40.5	11.4	2190.5
无水乙醇	0.790	2725	165	62.1	25.0	1526.5

注 V-E 含量 单位为 mg/100g

2) **讨论** 由以上实验证实乙醇水溶液可有效地从小麦胚芽中提取出天然 V-E,其浸出条件以 95%乙醇最适宜,通过浓缩和精制可以使制品中 V-E 浓度提高。V-E 总含量已达到食用级胶丸浓度标准(2%)。但采用的浓缩精制工艺尚需进一步改进方法,以提高 V-E 浓缩物的得率。

1.2.2 从小麦胚芽油的真空脱臭馏出物中提取及精制 V-E 的试验

1) **方法及工艺路线选择** 据有关资料介绍,在油脂的脱臭馏出物中含丰富的天然 V-E,但从上海油脂一厂及上海油脂四库精炼车间所取豆油脱臭馏出物经一系列精制处理后所得制品经 HPLC 法分析,其天然 V-E 含量却无法检测出来。鉴此自行设计了把小麦胚芽油经水化、碱炼制成精炼油,在 280~290℃下进行高真空脱臭的玻璃装置,真空度为残压 133.322Pa,此法既可获得脱臭后的小麦胚芽油精品,又可得含天然 V-E 的脱臭馏出物以精制 V-E。

工艺路线

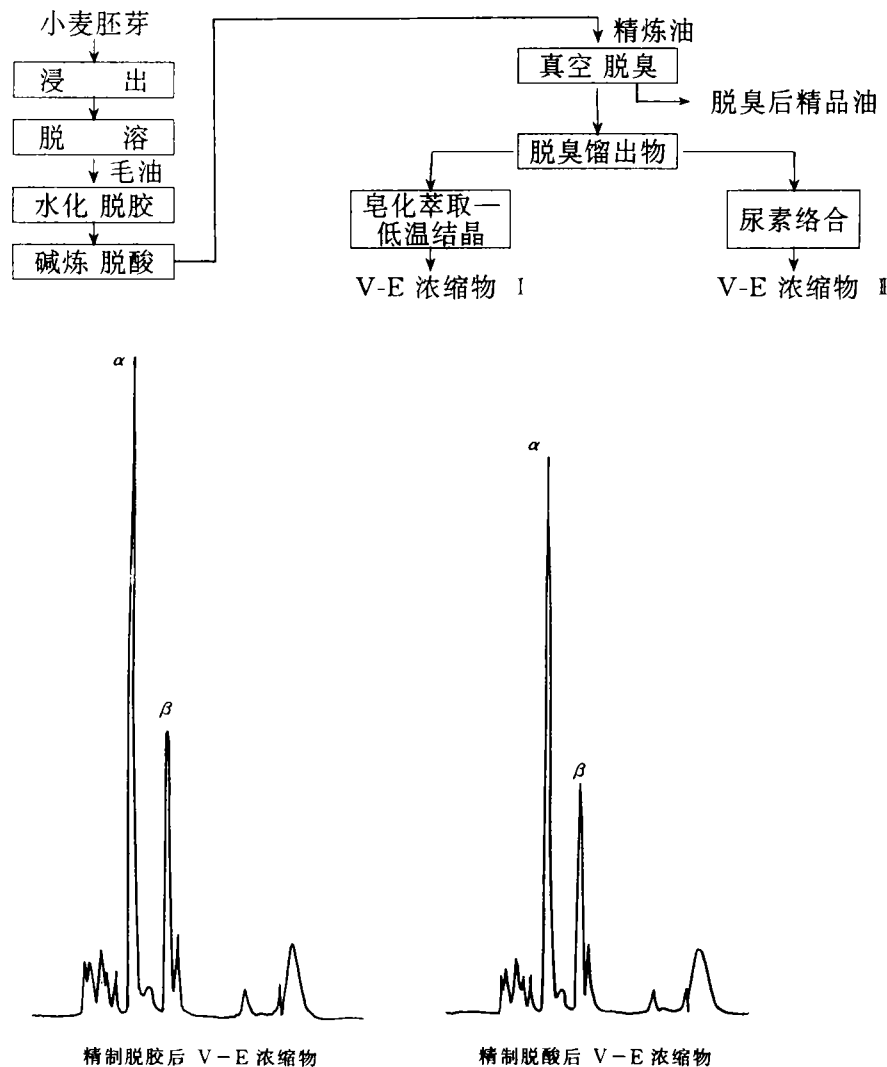


图4 精制脱胶及精制脱酸后 V-E 浓缩物的 HPLC 色谱图

色谱条件: 色谱柱 $5\mu\text{m}$ Lichrosorb Si60 $250\times 4.6\text{mm}$ 流动相 正己烷/异丙醇 为 98.5/1.5 (V/V)
流速 1ml/min 检测 UV 292nm 灵敏度 0.08 AUFS 柱温 $25\sim 27^\circ\text{C}$ 进样量 $10\mu\text{l}$

2) 实验数据 小麦胚芽用石油醚浸出,经脱溶得毛油,毛油经水化、碱炼后制得精炼油,得率(相当于小麦胚芽重量%)为 6%~7%,精炼油中 V-E 总含量为 $530\text{mg}/100\text{g}$ 油。

精炼油在 $280\sim 290^\circ\text{C}$,真空度为残压 133.322Pa 的条件下进行真空脱臭,脱臭馏出物得率:(相对于精炼油重量%)4%~5%,其 V-E 总含量为 $2012.8\text{mg}/100\text{g}$ 。

用尿素络合法精制 V-E 在脱臭馏出物中加入尿素甲醇溶液,于 64°C 下进行络合,得络合液置 0°C 下冷却、静置。过滤除去尿素络合的固状物,用乙醚萃取母液中的 V-E,在索氏抽提器中回收乙醚,并用 N_2 气流除尽残余乙醚,得 V-E 浓缩物 I。经 HPLC 分析,测得其 V-E 总含量为 $2067.6\text{mg}/100\text{g}$ 。

皂化萃取-低温结晶法精制 V-E 在脱臭馏出物中加入 12.5% 的 NaOH 的乙醇溶液进行皂化,用乙醚从皂化液的不皂化物中萃取 V-E,并在索氏抽提器中回收乙醚,用 N_2 气流

除尽残余乙醚,加入丙酮,于 $-10\sim-20^{\circ}\text{C}$ 下低温结晶,分离甾醇等固形物,母液中回收丙酮,并以 N_2 气流除尽残余丙酮,得含V-E浓缩物I,经HPLC分析,测得其V-E总含量为 $2044.3\text{mg}/100\text{g}$ 。

3) 讨论与分析 通过以上实验证实小麦胚芽油的真空脱臭馏出物中富含天然V-E,此法既得小麦胚芽油的精品,又可得天然V-E之浓缩物,实验室达到浓度为 $2067.6\text{mg}/100\text{g}$,即 2.07% 。但实验室装置受客观条件限制(温度高达 $280\sim290^{\circ}\text{C}$),若改用真空度更高及分子蒸馏设备,则V-E受破坏及损失必将减少,V-E浓缩物的浓度可更高。

2 小麦胚芽油及天然 V-E 制品的开发及应用

综上所述用浸出法可以从小麦胚芽中提取优质小麦胚芽油,精炼油得率为小麦胚芽重的 $6\%\sim7\%$,以上海面粉公司平均日产胚芽 2.5t 计算,可得精炼油 $0.15\sim0.175\text{t}/\text{d}$,每年开工以 150d 计,年产精炼油 $22.5\sim26.25\text{t}$ 。小麦胚芽油组成合适,可用于营养色拉油或餐桌油,是中、老年人的理想食品。也可通过乳化的方法把它制成各种营养饮料。

在医药工业上,我国V-E胶丸的规格为每粒重 260mg ,其中V-E含量有 5mg , 10mg 和 50mg 三种规格。计算得其浓度分别为 1.9% , 3.8% 和 19.2% ,它是通过把合成的 $dl-\alpha$ -V-E的醋酸酯加入到豆油色拉油中配成。今提取工艺已可把天然V-E浓缩物浓度达到 2% ,已符合制胶丸的一种规格。经医学论证:成人V-E的日需要量为 30mg ,则成人每日服用规格为 $5\text{mg}/\text{粒}$ 的胶丸6粒已足够。浓度过高或食用V-E过量是没有必要的。日本V-E胶丸的浓度为 $100,25,2\text{mg}/\text{g}$,相当于浓度为 $10\%,2.5\%,0.2\%$ 。每粒胶丸重为 $280\sim300\text{mg}$ 。可见把V-E胶丸的浓度定为 2% 是比较合理的。实验证实从小麦胚芽中已有可能把天然V-E浓缩至浓度超过 2% ,因此有可能把它制成V-E胶丸。若改进精制工艺的操作及设备,有可能使天然V-E浓缩物的得率及纯度提高。因此其开发和应用的前景是较好的。

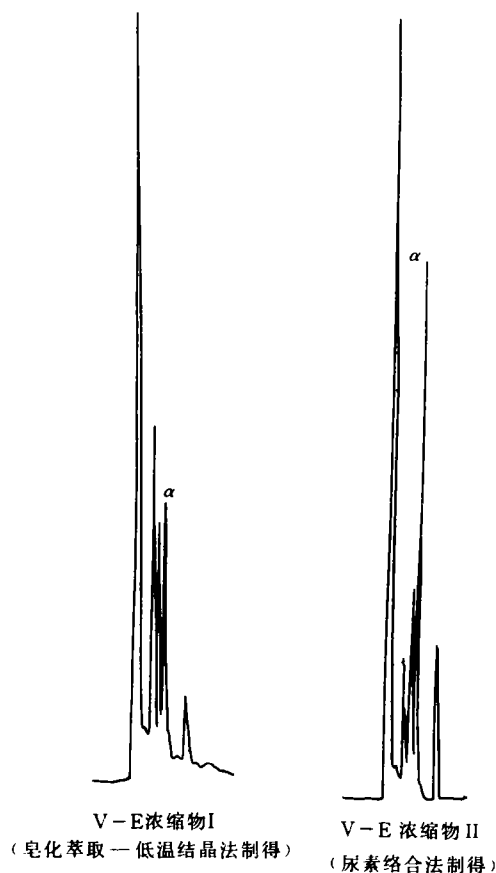


图5 V-E浓缩物I及V-E浓缩物II的HPLC色谱图

色谱条件:色谱柱 $5\mu\text{m}$ Lichrosorb Si60 $250\times4.6\text{mm}$
 流动相 正己烷/异丙醇 为 $98.5/1.5$ (V/V)
 流速 $1\text{ml}/\text{min}$ 检测 UV 292nm
 灵敏度 0.08 AUFS
 柱温 $25\sim27^{\circ}\text{C}$ 进样量 $10\mu\text{l}$

参 考 文 献

- 1 Daniel Swern. Bailey's Industrail Oil and Fat Products, 1989
- 2 陈大淦. 无锡轻工业学院学报, 1989, 8(3): 79
- 3 上海油脂科研所. 油脂. 1987, 1: 47~48
- 4 李明元. HPLC法及其在食品分析中的应用. 北京大学出版社, 1988

Extraction of Natural Tocopherols from Wheat Germ

Ding Xiaolin Zhang Dayu Huang Weining

(Dept. of Food Resources Sci. and Eng)

Abstract Extraction of germ is reported. After heat treatment of wheat germ for inactivating lipoxidase, wheat germ was extracted by aqueous ethanol (95% w/w). The extract mixture was desolvented, concentrated and purified by a series of treatment. Thus the natural tocopherol concentrate was obtained. Total tocopherol content of it was up to 2153.2mg/100g; In another extraction method, crude oil was extracted from wheat germ by petroleum ether, then refined. The refined oil was deodorized under high vacuum and high temperature. Then the natural tocopherol concentrate was obtained from deodorized distillate after a series of treatment. Total tocopherol content of it was up to 2067.6mg/100g.

Subject-words Natural; Tocopherols; Wheat; Plumule; Extraction