

奇亚籽油脂肪酸乙酯的制备工艺研究

马芸,姚宏燕,杨成,沈晓芳

(江南大学食品学院,江苏无锡214122)

摘要:以奇亚籽油为原料,采用碱催化法制备奇亚籽油脂肪酸乙酯。对比甲醇钠、乙醇钠和氢氧化钠的催化效果,并通过单因素实验和正交实验优化奇亚籽油脂肪酸乙酯制备的工艺参数。结果表明:采用氢氧化钠为催化剂,乙酯含量和得率均最高;当酯交换温度为80℃、酯交换时间为1.5h、醇油摩尔比为9:1、氢氧化钠用量为油质量的0.6%时,奇亚籽油脂肪酸乙酯含量可达到89.01%。

关键词:奇亚籽油;脂肪酸乙酯;乙酯化;碱催化法

中图分类号:TS224.8;TQ645 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)12-0095-05

Preparation of fatty acid ethyl ester from chia seed oil

MA Yun, YAO Hongyan, YANG Cheng, SHEN Xiaofang

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The fatty acid ethyl ester was prepared by alkali catalysis from chia seed oil. The catalytic effects of sodium methoxide, sodium ethoxide and NaOH were evaluated, then the preparation conditions of fatty acid ethyl ester were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. The results showed that the conversion rate and yield of fatty acid ethyl ester were the highest using NaOH as catalyst, and the optimal preparation conditions were obtained as follows: transesterification temperature 80℃, transesterification time 1.5 h, molar ratio of anhydrous ethanol to chia seed oil 9:1, and the dosage of NaOH 0.6% (based on the oil mass). Under these conditions, the conversion rate of the chia seed oil fatty acid ethyl ester could reach 89.01%.

Key words: chia seed oil; fatty acid ethyl ester; ethyl esterification; alkali catalysis

奇亚籽是薄荷类植物芡欧鼠尾草的种子,是美国食品和药物管理局(FDA)认证的安全食品,其含油量高达30%~40%^[1]。奇亚籽油富含 α -亚麻酸和亚油酸,是 ω -3、 ω -6脂肪酸的良好来源,尤其是 α -亚麻酸占比高达64.4%,远高于核桃油和亚麻籽油^[2]。 ω -3多不饱和脂肪酸可促进心脑血管健康,近年来受到研究者和消费者的广泛关注,但其主要来源于深海鱼类,难以满足人类的高消费需求。因此,寻找植物源 ω -3脂肪酸迫在眉睫。奇亚籽油富含 ω -3脂肪酸,为植物源 ω -3来源研究提供

了潜在方向。

然而,奇亚籽油因富含 ω -3和 ω -6多不饱和脂肪酸,双键较多,极易氧化,稳定性欠佳^[3]。乙酯化处理的多不饱和脂肪酸具有沸点降低、稳定性提高、易被人体吸收、无毒副作用且易于分离提纯等优点^[4],在食品和医药领域得到广泛应用^[5];此外,脂肪酸乙酯衍生物还是 ω -3脂肪酸作为功能性食品的常见成分,以营养保健品和营养补充剂的形式存在^[6-7]。因此,可将奇亚籽油进行乙酯化以提高其稳定性及应用范围。

目前,脂肪酸乙酯的制备方法主要包括化学催化法和酶催化法。酶催化法成本较高、易失活,且酶的残留在污染风险,难以规模化生产^[8]。化学催化法中酸催化法的催化速率较低,且多用于酸值高的甘油酯;相对而言,碱催化法速率更快,温度较低,常用于酸值较低的油脂,可避免多不饱和脂肪酸的氧化分解^[9-11]。因此,本研究以奇亚籽油为原料,采用碱催

收稿日期:2021-02-20;修回日期:2021-08-23

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1602300)

作者简介:马芸(1988),女,实验师,硕士,研究方向为食品科学与工程(E-mail)yunma@jiangnan.edu.cn。

通信作者:沈晓芳,教授,博士(E-mail)xfshen@jiangnan.edu.cn。

化法制备奇亚籽油脂肪酸乙酯,优化工艺参数,为奇亚籽油及其相关产品的开发提供新的思路和方向。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

奇亚籽,原产地墨西哥(Naturkost De Mexico)。无水乙醇、氢氧化钠、甲醇钠、氯化钠、石油醚(沸程60~90℃)、无水硫酸钠,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;十五烷酸甲酯标准品,上海安谱实验科技股份有限公司;乙醇钠,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;色谱级正己烷,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.1.2 仪器与设备

三柱A型液压榨油机,天津市伺达机械制造有限公司;BSA124S型电子天平,赛多利斯公司;磁力搅拌水浴锅,郑州长城科工贸有限公司;DHG-系列电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;旋转蒸发仪,江苏秉宏生物科技有限公司;KQ-100DB型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;GC-2030气相色谱仪,日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 奇亚籽油的制备

将奇亚籽置于60℃电热鼓风干燥箱中烘干至恒重,干燥器中冷却后采用液压法压榨,离心后得奇亚籽油,于4℃储藏备用。

1.2.2 奇亚籽油的理化指标测定

酸值参考GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值参考GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;皂化值参考GB/T 5534—2008《动植物油脂皂化值的测定》;碘值参考GB/T 5532—2008《动植物油脂 碘值的测定》。

1.2.3 奇亚籽油脂肪酸乙酯的制备

称取20.0 g奇亚籽油于100 mL的三口烧瓶

中,连接冷凝管、温度计,并通氮气保护,以排除体系里的氧气,随后开动搅拌,当达到所需温度时,加入现配的催化剂-无水乙醇溶液(预先溶解)并开始计时,当达到所需反应时间后,及时将反应液倒入分液漏斗中,加入少量石油醚,再用5%的NaCl溶液洗涤数次(使反应液破乳,直到下层溶液澄清透明),静置分层,放出下层水相,分离出不皂化物、甘油和催化剂等。上层剩余液用无水硫酸钠干燥,而后在50℃下旋转蒸发出剩余的无水乙醇和少量石油醚,得到奇亚籽油脂肪酸乙酯。奇亚籽油脂肪酸乙酯得率(Y)按公式(1)计算。

$$Y = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为奇亚籽油质量; m_1 为奇亚籽油脂肪酸乙酯产品质量。

1.2.4 奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的测定

称取一定量奇亚籽油脂肪酸乙酯和十五烷酸甲酯内标液,用正己烷溶解定容,混合液过0.22 μm有机滤膜后经GC-FID分析测定,GC条件:SPTM-2560毛细管色谱柱(100 m×0.25 mm×0.2 μm);进样量1 μL;分流比20:1;进样口温度280℃;FID检测器,温度250℃。乙酯含量(x)按公式(2)计算^[4]。

$$x = \frac{A_s \times m_i}{A_i \times m_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_s 为奇亚籽油脂肪酸乙酯峰面积; m_i 为十五烷酸甲酯的质量,g; A_i 为十五烷酸甲酯峰面积; m_s 为样品质量,g。

1.2.5 数据统计与分析

所有数据进行3次重复测定,结果以“平均值±标准偏差”表示,并采用SPSS24.0、Origin9.3对数据进行处理和统计分析。

2 结果与讨论

2.1 奇亚籽油理化性质(见表1)

表1 奇亚籽油理化性质

酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	碘值(I)/(g/100 g)	皂化值(KOH)/(mg/g)	平均相对分子质量
0.38±0.05	0.24±0.03	195.61±7.42	210.70±11.05	800

由表1可知,奇亚籽油的酸值较低,表明游离脂肪酸含量少,另外奇亚籽油碘值较高,说明其不饱和度高,因而在进行酯交换过程中要注意密闭隔氧,防止不饱和键的加速氧化。为便于后期优化醇油摩尔比条件参数,故通过油脂皂化值推算出奇亚籽油平均相对分子质量为800。

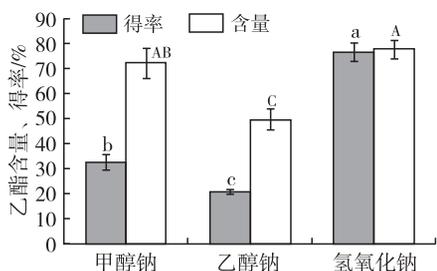
2.2 催化剂种类对奇亚籽油脂肪酸乙酯制备工艺的影响

本文所制备的奇亚籽油酸值(KOH)较低(0.38

mg/g),因此可直接采用碱催化法进行酯交换反应。分别以甲醇钠、乙醇钠和氢氧化钠为催化剂,按1.2.3方法在酯交换时间1.5 h、酯交换温度75℃、醇油摩尔比7:1、催化剂用量为油质量0.5%的条件下进行奇亚籽油脂肪酸乙酯的制备,通过分析测定奇亚籽油脂肪酸乙酯得率和乙酯含量,考察了3种催化剂的催化效率,结果如图1所示。

由图1可以看出:以氢氧化钠为催化剂催化制备的奇亚籽油脂肪酸乙酯得率和乙酯含量均最高,

且与以乙醇钠为催化剂的结果具有显著性差异 ($p < 0.05$); 虽然甲醇钠和氢氧化钠两种催化剂对乙酯含量的影响无显著差异 ($p > 0.05$), 但是前者乙酯得率显著低于后者, 综合考虑乙酯含量和得率, 采用氢氧化钠作催化剂来制备奇亚籽油脂肪酸乙酯。



注: 不同小写字母或大写字母表示具有显著性差异 ($p < 0.05$)。下同

图1 催化剂种类对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量和得率的影响

2.3 单因素实验

2.3.1 酯交换温度对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

在酯交换时间 1.5 h、醇油摩尔比 7:1、催化剂用量为油质量 0.5% 的条件下, 研究了酯交换温度对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响, 结果如图 2 所示。

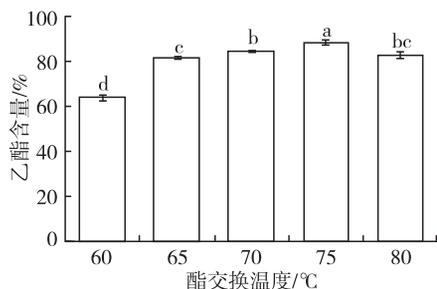


图2 酯交换温度对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

由图 2 可看出: 酯交换温度从 60 °C 上升到 75 °C 过程中, 奇亚籽油脂肪酸乙酯含量显著提升 ($p < 0.05$), 其中 65 ~ 75 °C 之间的转化率提升较开始有所变缓; 之后再提高温度, 乙酯含量明显下降 ($p < 0.05$), 可能是在添加氢氧化钠 - 无水乙醇溶液的过程中, 温度过高 (超过乙醇沸点, 即 78 °C) 导致乙醇挥发, 加样中可观察到冷凝管内壁迅速雾化出大量蒸气, 但是此刻体系却并非密闭状态, 造成反应溶剂的减少, 从而使乙酯化反应不完全, 影响最终的酯交换效率。综合考虑, 选择最佳的酯交换温度为 75 °C。

2.3.2 酯交换时间对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

在酯交换温度 75 °C、醇油摩尔比 7:1、催化剂用

量为油质量 0.5% 的条件下, 研究了酯交换时间对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响, 结果如图 3 所示。

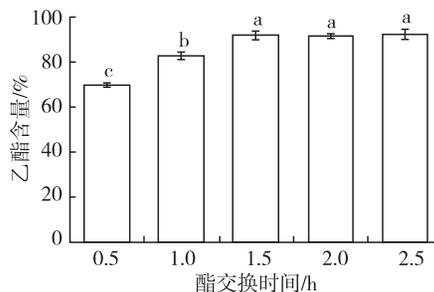


图3 酯交换时间对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

由图 3 可看出, 在 0.5 ~ 1.5 h 范围内, 随酯交换时间延长乙酯含量增大, 而 1.5 h 之后乙酯含量无显著变化, 说明此时反应达到平衡。故选择最佳的酯交换时间为 1.5 h。

2.3.3 醇油摩尔比对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

在酯交换时间 1.5 h、酯交换温度 75 °C、催化剂用量为油质量 0.5% 的条件下, 研究了醇油摩尔比对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响, 结果如图 4 所示。

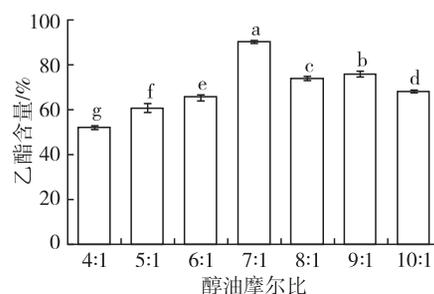


图4 醇油摩尔比对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

由图 4 可知, 醇油摩尔比在 4:1 ~ 7:1 时, 随醇油摩尔比增大乙酯含量增大。当乙醇用量较低时, 醇油酯化不完全, 乙酯含量较低, 随着乙醇浓度逐渐增加, 乙酯含量也逐渐提升, 当醇油摩尔比为 7:1 时, 乙酯含量最高, 接近 90%, 而后再增加醇油摩尔比, 乙酯含量降低, 并且给后续的分离提纯增加难度。故选择最佳的醇油摩尔比为 7:1。

2.3.4 催化剂用量对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

在酯交换时间 1.5 h、酯交换温度 75 °C、醇油摩尔比 7:1 的条件下, 研究了催化剂用量对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响, 结果如图 5 所示。

从图 5 可看出, 在催化剂用量从 0.3% 增加到 0.5% 的过程中, 乙酯含量明显提高 ($p < 0.05$), 当催化剂用量为 0.5% 时乙酯含量最高, 当催化剂用量超过 0.5% 时, 乙酯含量反而下降。可能是由于

过量的碱性催化剂会与奇亚籽油发生水解皂化反应,既增加了催化剂的消耗,又造成终产物分层困难,洗涤废水排放增加。故选择最佳的催化剂用量为油质量的0.5%。

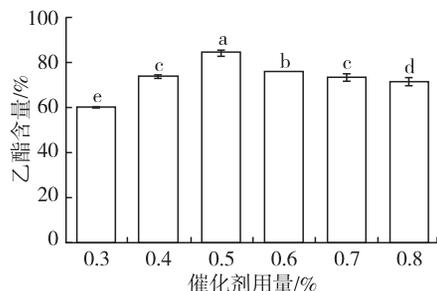


图5 催化剂用量对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响

2.4 正交实验

2.4.1 正交实验设计

在单因素实验基础上,设计了四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交实验,以考察酯交换时间、酯交换温度、醇油摩尔比和催化剂用量4个因素对奇亚籽油脂肪酸乙酯含量的影响,确定制备奇亚籽油脂肪酸乙酯的最佳工艺条件,正交实验因素水平见表2。

表2 正交实验因素水平

水平	A 酯交换时间/h	B 酯交换温度/℃	C 醇油摩尔比	D 催化剂用量/%
1	1.0	70	7:1	0.4
2	1.5	75	8:1	0.5
3	2.0	80	9:1	0.6

2.4.2 正交实验结果与分析

正交实验结果见表3,方差分析结果见表4。

表3 正交实验结果

实验号	A	B	C	D	乙酯含量/%
1	1	1	1	1	74.17
2	1	2	2	2	74.16
3	1	3	3	3	81.46
4	2	1	2	3	77.34
5	2	2	3	1	77.83
6	2	3	1	2	81.21
7	3	1	3	2	80.82
8	3	2	1	3	80.83
9	3	3	2	1	74.33
k_1	76.60	77.44	78.74	75.44	
k_2	78.79	77.61	75.28	78.73	
k_3	78.66	79.00	80.04	79.88	
R	2.19	1.56	4.76	4.44	

由表3可知:4个因素对乙酯含量的影响大小顺序为醇油摩尔比>催化剂用量>酯交换时间>酯交换温度。

表4 方差分析结果

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F	P
A	12.928	2	6.464	1.154	0.338
B	8.712	2	4.356	0.777	0.474
C	198.567	2	99.299	17.720	0.000**
D	76.496	2	38.248	6.826	0.006**
误差	100.866	18	5.604		

注:*表示 $p < 0.05$ 为显著,**表示 $p < 0.01$ 为极显著。

由表4可知,醇油摩尔比和催化剂用量对乙酯含量的影响极显著($p < 0.01$),而酯交换时间和酯交换温度对乙酯含量的影响不显著($p > 0.05$)。综合比较表3和表4的结果,得出制备奇亚籽油脂肪酸乙酯最优的条件组合为 $A_2B_3C_3D_3$,即酯交换时间1.5 h、酯交换温度80℃、醇油摩尔比9:1及催化剂用量为油质量的0.6%。

2.4.3 验证实验

根据上述获得的最佳工艺条件进行3次平行验证实验,奇亚籽油脂肪酸乙酯含量为89.01%。

3 结论

本文以自制奇亚籽油为原料,采用碱催化酯交换制备奇亚籽油脂肪酸乙酯,考察了甲醇钠、乙醇钠和氢氧化钠3种催化剂对乙酯化反应的影响;通过单因素实验分别探讨了酯交换时间、酯交换温度、醇油摩尔比和催化剂用量对奇亚籽油乙酯含量的影响,在此基础上设计了 $L_9(3^4)$ 正交实验对乙酯化工艺条件进行优化,得到最佳工艺条件为以氢氧化钠为催化剂,酯交换时间1.5 h、酯交换温度80℃、醇油摩尔比9:1及催化剂用量为油质量的0.6%,在此条件下奇亚籽油脂肪酸乙酯含量可达89.01%。

参考文献:

- [1] FERNANDES S S, TONATO D, MAZUTTI M A, et al. Yield and quality of chia oil extracted via different methods [J]. J Food Eng, 2019, 262:200-208.
- [2] IXTAINEA V Y, MARTÍNEZ M L, SPOTORNO V, et al. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction [J]. J Food Comp Anal, 2011, 24(2): 166-174.
- [3] 荣旭,陶宁萍,李玉琪,等. 奇亚籽营养成分分析与评价 [J]. 中国油脂, 2015, 40(9): 89-93.
- [4] 余瑶盼. 石榴籽油制备高纯度石榴酸乙酯的工艺研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2017.
- [5] 康建波,胡诗恒,王亚男,等. 脂肪酶催化玉米油合成脂肪酸乙酯工艺研究 [J]. 现代化工, 2012, 32(7): 47-49.

(下转第135页)

- 物质 GC - MS 研究 [J]. 食品工业, 2012, 33 (11): 188 - 190.
- [6] 何扬波, 李咏富, 钟定江, 等. 电子鼻和气相离子迁移谱技术比较瓮臭味及正常红酸汤的风味差异 [J]. 食品工业科技, 2020, 41 (14): 216 - 221, 227.
- [7] WANG X, YANG S, HE J, et al. A green triple - locked strategy based on volatile - compound imaging, chemometrics, and markers to discriminate winter honey and sapium honey using headspace gas chromatography - ion mobility spectrometry [J]. Food Res Int, 2019, 119: 960 - 967.
- [8] 徐晓琳. 加工工艺及储藏因素对风味核桃氧化及风味的影响 [D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- [9] 姚磊. 花生油特征香气成分和营养物质组成的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [10] 方昭西. 加工及储存条件对亚麻油关键性风味物质及氧化稳定性影响的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [11] 张文刚, 张垚, 杨希娟, 等. 不同品种青稞炒制后挥发性风味物质 GC - MS 分析 [J]. 食品科学, 2019, 40 (8): 192 - 201.
- [12] 李翠翠, 侯利霞, 汪学德, 等. 炒籽温度及初始水分含量对葵花籽酱挥发性风味成分的影响 [J]. 食品科学, 2020, 41 (14): 278 - 285.
- [13] 黄宁. 鲜核桃风味物质组分与变化规律研究 [D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2020.
- [14] 王文艳, 刘凌, 吴娜, 等. 板栗及其膨化制品的挥发性香气成分分析 [J]. 食品与发酵工业, 2012, 38 (5): 197 - 205.
- [15] 于文龙, 郝楠, 吴凯晋, 等. HS - SPME - GC - MS - O 联用分析不同加工工艺亚麻籽油特征香气成分 [J]. 食品科学, 2019, 40 (18): 266 - 272.
- [16] 白洁, 蒋华彬, 陶国琴, 等. 基于 SPME - GC - MS 和 PCA 分析气流膨化处理对马铃薯方便粥香气成分的影响 [J]. 食品科学, 2020, 41 (14): 217 - 224.
- [17] 卢静茹, 林向阳, 张如, 等. HS - SPME - GC - MS 联用分析美国巴旦木香气成分 [J]. 食品科学, 2015, 36 (2): 120 - 125.
- [18] 孙莹, 苗榕芯, 江连洲. 电子鼻结合气相色谱 - 质谱联用技术分析贮存条件对马铃薯面包挥发性成分的影响 [J]. 食品科学, 2019, 40 (2): 222 - 228.
- [19] 马琦, 伯继芳, 冯莉, 等. GC - MS 结合电子鼻分析干燥方式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响 [J]. 食品科学, 2019, 40 (14): 276 - 282.
- [20] YE Z, WEI F, CHU F, et al. Improvement of the flavor and oxidative stability of walnut oil by microwave pretreatment [J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93 (11): 1563 - 1572.
- [21] FISCHER M, WOHLFAHRT S, VARGA J, et al. Evolution of volatile flavor compounds during roasting of nut seeds by thermogravimetry coupled to fast - cycling optical heating gas chromatography - mass spectrometry with electron and photoionization [J]. Food Anal Method, 2016, 10 (1): 1 - 14.
- [22] 贾潜, 程超, 田成, 等. 不同处理对糟姜风味成分的影响及风味保真比较 [J]. 食品科学, 2020, 41 (24): 172 - 178.
- [23] MAJCHRZAK T, WOJNOWSKI W, DYMERSKI T, et al. Electronic noses in classification and quality control of edible oils: a review [J]. Food Chem, 2018, 246: 192 - 201.
-
- (上接第 98 页)
- [6] HE K. Fish, long - chain *omega* - 3 polyunsaturated fatty acids and prevention of cardiovascular disease—eat fish or take fish oil supplement [J]. Progress Cardio Dis, 2009, 52 (2): 95 - 114.
- [7] RUBIO - RODRIGUEZ N, BELTRAN S, JAIME I, et al. Production of *omega* - 3 polyunsaturated fatty acid concentrates: a review [J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2010, 11 (1): 1 - 12.
- [8] SÉVERAC E, GALY O, TURON F, et al. Continuous lipase - catalyzed production of esters from crude high - oleic sunflower oil [J]. Bioresour Technol, 2011, 102 (8): 4954 - 4961.
- [9] 何娜, 涂宗财, 王凡, 等. 鲢鱼鱼油不饱和脂肪酸乙酯化工艺优化 [J]. 食品与发酵工业, 2016, 42 (6): 131 - 134.
- [10] 刘润哲, 彭桦, 梅连平, 等. 脂肪酸乙酯的制备与纯化 [J]. 粮食与食品工业, 2010, 17 (5): 22 - 25.
- [11] 郑永军, 王振, 王云龙, 等. 氢氧化钠催化紫苏油酯交换制备脂肪酸乙酯 [J]. 食品研究与开发, 2019, 40 (20): 65 - 69.