

油脂化学

元宝枫油中神经酸乙酯的分离提纯

张元,侯相林

(中国科学院山西煤炭化学研究所,太原 030001)

摘要:将元宝枫油制成混合脂肪酸乙酯,分别利用多级分子蒸馏提纯和分子蒸馏与尿素包合法相结合提纯神经酸乙酯得到高含量的神经酸乙酯产品。六级分子蒸馏直接提纯神经酸乙酯,得到神经酸乙酯含量为 78.35% 的产品。二级分子蒸馏与尿素包合法相结合时,分子蒸馏脱除甾醇、维生素 E、C16、C18、C20 及部分 C22 脂肪酸乙酯,得到神经酸乙酯与芥酸乙酯比例为 1:1 的初级产品,再在 $m(\text{脂肪酸乙酯}):m(\text{尿素}):V(\text{甲醇})$ 为 1:5:35、包含温度 35℃、包含时间 8 h 条件下,经过二次尿素包含处理,可得到神经酸乙酯含量为 66.21% 的产品。

关键词:元宝枫油;神经酸;分子蒸馏;尿素包含

中图分类号:TQ641;R971

文献标志码:A

文章编号:1003-7969(2010)01-0028-04

Separation and purification of nervonic acid ethyl ester from *Acer truncatum* Bunge seed oil

ZHANG Yuan, HOU Xianglin

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The fatty acid ethyl esters were prepared from *Acer truncatum* Bunge seed oil, and then the separation process of nervonic acid ethyl ester by molecular distillation directly or combination of molecular distillation and urea-inclusion method was studied. The content of nervonic acid ethyl ester reached 78.35% by six-step molecular distillation. When the molecular distillation and urea-inclusion were combined to separate nervonic acid, two-step molecular distillation was used to separate the sterols, V_E , C16 fatty acid ethyl esters, C18 fatty acid ethyl esters, C20 fatty acid ethyl esters and a part of C22 fatty acid ethyl esters, and the crude product with the ratio of nervonic acid ethyl ester to erucic acid ethyl ester 1:1 was obtained, then the urea-inclusion method was used to purify nervonic acid ethyl ester, and the operation conditions were: ratio of fatty acid ethyl esters mass to urea mass to methanol volume 1:5:35, temperature 35℃ and time 8 h. The content of nervonic acid ethyl ester reached 66.21% by the combination of two-step molecular distillation and twice urea-inclusion.

Key words: *Acer truncatum* Bunge seed oil; nervonic acid; molecular distillation; urea-inclusion

神经酸,又名鲨鱼酸,学名为顺-15-二十四碳烯酸,最早发现于哺乳动物的神经组织,故命名为神经酸。神经酸在神经组织和脑组织中含量较高,是大脑神经纤维和神经细胞的核心天然成分。神经酸

在一定程度上不但具有活跃脑细胞、治疗身体免疫缺乏性疾病和心血管疾病的作用,而且还是合成麝香酮、环十五碳酮、十五碳内酯、亚洲玉米螟性信息素、家蝇性信息素等的原料,因此分离提纯神经酸具有极高的实用价值。

神经酸至今尚未实现工业化生产,目前主要通过两种方式得到神经酸^[1]:一是化学合成神经酸。这种方法工艺路线复杂,产率低,难以实现工业化。二是从鲨鱼油及鲨鱼大脑中提取。这种方法受到资源限制,也无法大量生产。因此,国内外科学家开始研究从植物中提取神经酸,取得了一定成效。通过

收稿日期:2009-05-05;修回日期:2009-07-28

基金项目:山西省自然科学基金项目(2007031020)

作者简介:张元(1975),男,博士,主要从事天然产物分离方面的研究工作(Tel) 0351-4049501 (E-mail) zhangyuan@sxicc.ac.cn.

通讯作者:侯相林,研究员。

对我国油脂植物脂肪酸的研究发现,神经酸含量大于2%的本木植物有10种、草本植物有5种。其中,元宝枫是中国含神经酸木本植物的一个特有树种^[2,3],种仁含油率接近50%,元宝枫油中饱和脂肪酸含量达92%,其中含有5.52%的神经酸^[4]。虽然神经酸含量较蒜头果低,但元宝枫树种结实量大,而且元宝枫作为食品、医药和化工原料有较大的开发价值。

目前,国内从植物中提取分离神经酸的方法有金属盐沉淀法、乳化分离法、脂肪酸盐柱层析法、溶剂结晶法、分子蒸馏法等^[5-10]。其中,金属盐沉淀法、乳化分离法、溶剂结晶法分离神经酸多以神经酸含量高的油脂为原料,元宝枫油中神经酸含量相对较低,不适宜直接采用这几种方法。柱层析法洗脱步骤较多,溶剂消耗量大。因此,本文采用分子蒸馏与尿素包合法相结合对元宝枫油中的脂肪酸乙酯进行分离^[11-13],为神经酸乙酯的分离提纯提供参考。

1 材料与与方法

1.1 原料、试剂

元宝枫油,山西浮山县福田实业有限责任公司;无水甲醇、无水乙醇、石油醚、钠、尿素、无水硫酸钠均为分析纯。

1.2 仪器、设备

KDL1型分子蒸馏装置,FA1004电子天平,78-1磁力加热搅拌器,HH-2电子恒温水浴锅,RE-52旋转蒸发器,80-1型离心沉淀机,GC-14B气相色谱仪(日本岛津公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 元宝枫油脂肪酸的乙酯化 在无水乙醇中加入1%的金属钠制备乙醇钠,元宝枫油与乙醇钠按体积比1:1加入三口烧瓶中,75℃水浴回流搅拌1.5h,取下烧瓶,减压蒸馏脱除乙醇,加入石油醚浸提,倾出上层清液,减压蒸馏蒸除石油醚,离心分离取上层澄清液,蒸馏水洗涤3次,无水Na₂SO₄脱水,过滤,得到混合脂肪酸乙酯。

1.3.2 脂肪酸乙酯分子蒸馏 称取一定量的元宝枫油脂肪酸乙酯于分子蒸馏装置内,在刮膜器的作用下,均匀地分布于蒸发器表面,蒸发表面温度由导热油精确控制。在高真空条件下,轻组分以气体状态飞向中间的冷凝器并凝结成液体,进入轻组分收集器;重组分沿蒸发器筒体内壁进入重组分收集器。

1.3.3 脂肪酸乙酯尿素包合 称取分子蒸馏所得混合脂肪酸乙酯初级产品,按照不同的 $m(\text{脂肪酸乙酯}):m(\text{尿素}):V(\text{甲醇})$ 的比例,量取甲醇,加入250 mL烧瓶中,同时加入尿素,在80℃水浴上搅拌

待尿素完全溶解后,加入一定量的混合脂肪酸乙酯,反应至溶液澄清透明后,取出放入恒温水浴中,于设定包合温度下包合不同时间,所得尿素包合物结晶经抽滤分离,用蒸馏水洗至无尿素残留后,用石油醚萃取,静置分层,取上层有机相,无水Na₂SO₄脱水,过滤,蒸除石油醚,即得分离产品。

1.3.4 尿素包合的正交实验设计 选取影响尿素包合效果的 $m(\text{脂肪酸乙酯}):m(\text{尿素})$ 、 $m(\text{脂肪酸乙酯}):V(\text{甲醇})$ 、包合温度及包合时间4个因素,进行L₉(3⁴)正交实验,因素水平见表1。

表1 因素水平表

水平	$m(\text{脂肪酸乙酯}):m(\text{尿素})$ A	$m(\text{脂肪酸乙酯}):V(\text{甲醇})$ B	包合温度 /℃ C	包合时间 /h D
1	1:3	1:28	4	8
2	1:5	1:35	20	12
3	1:7	1:42	35	16

1.4 分析方法

采用气相色谱仪分析脂肪酸乙酯组成及含量。OV-1色谱柱,FID检测器,柱温为225℃,汽化室温度为260℃,检测器温度为260℃,氮气为载气,TL9900色谱工作站,面积归一化法计算各脂肪酸乙酯的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 元宝枫油脂肪酸乙酯的组成

元宝枫油脂肪酸乙酯气相色谱图如图1所示。其中1号峰为溶剂峰,2号峰为C16脂肪酸乙酯,3号峰为C18脂肪酸乙酯,4号峰为C20脂肪酸乙酯,5号峰为C22脂肪酸乙酯,6号峰为C24脂肪酸乙酯。用面积归一化法计算元宝枫油脂肪酸乙酯的组成及相对含量,结果见表2。

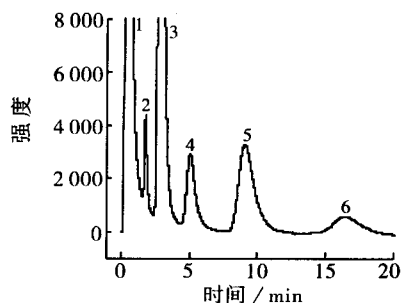


图1 元宝枫油脂肪酸乙酯气相色谱图

表2 元宝枫油脂肪酸乙酯组成及含量 %

C16	C18	C20	C22	C24
5.39	65.21	8.30	15.53	5.56

由表2可见,元宝枫油中主要含有C18脂肪酸,其含量为65.21%;C22脂肪酸含量为15.53%,其

主要成分为芥酸(顺-13-二十二碳烯酸), C24 脂肪酸主要为神经酸, 含量为 5.56%, 两者均为 $n-9$ 型长链单烯脂肪酸, 结构相近, 很难分离。

2.2 分子蒸馏分离脂肪酸乙酯

2.2.1 甾醇、维生素 E 的脱除 称取一定量元宝枫油脂肪酸乙酯, 设定系统压力为 0.1~0.9 Pa, 温度为 140~150 °C, 刮膜转速为 175 r/min, 进料速度为 1 滴/s, 进行一级分子蒸馏, 以脱除甾醇、维生素 E 等重组分, 轻组分为 C16~C24 脂肪酸乙酯。表 3 为一级分子蒸馏得到的轻组分脂肪酸乙酯组成及含量。

表 3 一级分子蒸馏得到的轻组分脂肪酸乙酯组成及含量

温度/°C	脂肪酸乙酯含量/%				
	C16	C18	C20	C22	C24
140	3.80	64.83	8.50	17.40	5.48
150	3.42	64.71	8.91	17.45	5.51

由表 3 可以看出, 在压力为 0.1~0.9 Pa, 温度为 140 °C, 刮膜转速为 175 r/min, 进料速度为 1 滴/s 的操作条件下, 可以较好地脱除甾醇、维生素 E 等杂质, 轻组分脂肪酸乙酯收率为 97%。

2.2.2 C22 以下脂肪酸乙酯的脱除 称取一定量的一级分子蒸馏轻组分, 设定系统压力为 5~9 Pa, 温度为 120~125 °C, 刮膜转速为 175 r/min, 进料速度为 1 滴/s, 进行二级分子蒸馏, 以脱除 C16、C18、C20 及部分 C22 脂肪酸乙酯。轻组分为 C16~C22 脂肪酸乙酯, 重组分为神经酸乙酯初级产品。表 4 为二级分子蒸馏得到的重组分脂肪酸乙酯组成及含量。

表 4 二级分子蒸馏得到的重组分脂肪酸乙酯组成及含量

压力 /Pa	温度 /°C	脂肪酸乙酯含量/%					神经酸乙酯收率/%
		C16	C18	C20	C22	C24	
5	125	0.21	2.34	1.85	48.79	46.80	45.5
9	120	0.09	3.67	4.11	55.44	36.69	76.3

由表 4 可以看出, 通过二级分子蒸馏得到的神经酸乙酯初级产品中神经酸乙酯与芥酸乙酯比例为 1:(1~1.5)。

2.3 多级分子蒸馏提纯

在对甾醇、维生素 E 等杂质及 C16~C22 脂肪酸乙酯脱除的初步研究基础上, 对元宝枫油脂肪酸乙酯在不同压力和温度下进行多级分子蒸馏, 收集各级分离目标产物。表 5 为多级分子蒸馏提纯神经酸乙酯操作条件及脂肪酸乙酯组成及含量。图 2 为六级分子蒸馏提纯后重组分脂肪酸乙酯气相色谱图。

由表 5 和图 2 可以看出, 通过六级分子蒸馏得到神经酸乙酯含量达到 78.35% 的产品, 神经酸乙

酯的收率(以原料为基准)为 16.67%。

表 5 多级分子蒸馏提纯神经酸乙酯操作条件及脂肪酸乙酯组成及含量

样品	操作条件		脂肪酸乙酯含量/%				
	压力 /Pa	温度 /°C	C16	C18	C20	C22	C24
第一级轻组分	0.1~0.9	140	4.61	62.89	9.52	17.83	5.16
第二级重组分	5.0~9.0	115	1.12	14.45	10.30	50.61	23.54
第三级重组分	2.5~5.0	120	0	2.24	2.35	54.62	40.79
第四级重组分	1.5~2.5	125	0	1.93	1.59	44.13	52.37
第五级重组分	1.5	130	0	1.39	0.99	34.51	63.11
第六级重组分	1.0	135	0	0.72	0.54	20.39	78.35

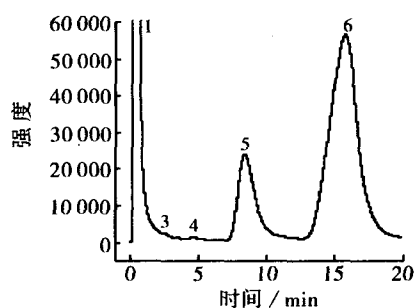


图 2 六级分子蒸馏提纯后重组分脂肪酸乙酯气相色谱图

2.4 尿素包含提纯

2.4.1 尿素包含的正交实验结果 以表 4 中二级分子蒸馏得到的神经酸乙酯与芥酸乙酯比例为 1:1 的神经酸乙酯初级产品为原料, 进行尿素包含分离神经酸乙酯, 正交实验结果见表 6。

表 6 尿素包含分离神经酸乙酯正交实验结果

实验号	A	B	C	D	包含的神经酸乙酯含量/%
1	1	1	1	1	50.74
2	1	2	2	2	59.87
3	1	3	3	3	未结晶
4	2	1	2	3	48.39
5	2	2	3	1	61.67
6	2	3	1	2	46.92
7	3	1	3	2	49.71
8	3	2	1	3	49.42
9	3	3	2	1	49.79
k_1	36.87	49.61	49.03	53.50	
k_2	51.76	56.42	52.68	52.17	
k_3	49.64	32.24	36.56	32.60	
R	14.89	24.18	16.12	20.90	

由表6可以看出,5号实验尿素包合的神经酸乙酯含量最高,为61.67%,但正交实验最佳条件为 $A_2B_2C_2D_1$,二者的差别是包合温度不同,因此为了更好地验证最佳操作条件,选取 $A_2B_2C_2D_1$ 为操作条件进行实验,得到的神经酸乙酯含量为54.90%,小于5号实验的结果。另外,神经酸乙酯含量越高时在甲醇中的溶解度越小,随着温度增加溶解度增大,且包合温度为35℃时在常规操作条件下容易控制,故选取尿素包合操作参数为: m (脂肪酸乙酯): m (尿素): V (甲醇)为1:5:35,包合温度35℃,包合时间8h。

2.4.2 多次尿素包合提纯神经酸 以表4中二级分子蒸馏得到的神经酸乙酯与芥酸乙酯比例为1:1的神经酸乙酯初级产品为原料,按选定操作参数进行二次尿素包合分离,包合后尿素相脂肪酸乙酯组成及含量如表7所示。图3为二次尿素包合后尿素相脂肪酸乙酯气相色谱图。

表7 二次尿素包合后尿素相脂肪酸乙酯组成及含量 %

样品	C18	C20	C22	C24
包合原料	2.34	1.85	48.79	46.80
一次包合	0.76	0.77	36.80	61.67
二次包合	0.17	0.34	33.28	66.21

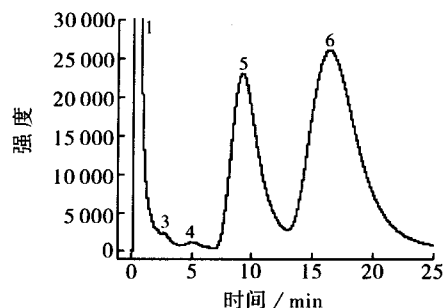


图3 二次尿素包合后尿素相脂肪酸乙酯气相色谱图

由表7和图3可以看出,经过二次尿素包合处理后,神经酸乙酯含量由包合原料的46.80%增加到66.21%,神经酸乙酯的收率为12.73%。综上所述,以多级分子蒸馏直接提纯神经酸乙酯操作简单,设备投资高,操作压力低、温度高,运行费用高,得到的神经酸乙酯含量为78.35%,神经酸乙酯的收率为16.67%;以二级分子蒸馏结合二次尿素包合法提纯神经酸乙酯操作程序多,设备和运行费用低,得到的神经酸乙酯含量为66.21%,神经酸乙酯的收率为12.73%。

3 结论

利用多级分子蒸馏提纯和分子蒸馏与尿素包合

法相结合分离元宝枫油中神经酸乙酯均可得到高含量的神经酸乙酯产品。六级分子蒸馏直接提纯神经酸乙酯,一级脱除甾醇、维生素E等重组分,二至六级脱除C16、C18、C20及C22脂肪酸乙酯,得到神经酸乙酯含量达到78.35%的产品,神经酸乙酯的收率为16.67%。二级分子蒸馏与尿素包合法相结合时,一级分子蒸馏脱除甾醇、维生素E等重组分,二级分子蒸馏脱除C16、C18、C20及C22脂肪酸乙酯,得到神经酸乙酯与芥酸乙酯比例为1:1的初级产品,再在 m (脂肪酸乙酯): m (尿素): V (甲醇)为1:5:35,包合温度35℃,包合时间8h条件下,经过二次尿素包合处理,得到神经酸乙酯含量为66.21%的产品,神经酸乙酯的收率为12.73%。

参考文献:

- [1] 韩文毅,杨彬.从元宝枫油中提取神经酸的方法:中国,200510096369[P].2006-05-24.
- [2] 王性炎,樊金栓,王妹清.中国含神经酸植物开发利用研究[J].中国油脂,2006,31(3):69-71.
- [3] 王性炎,王妹清.神经酸新资源——元宝枫油[J].中国油脂,2005,30(9):62-64.
- [4] 刘祥义,付惠,陈玉惠.元宝枫油理化特性及脂肪酸组成研究[J].中国油脂,2003,28(3):66-67.
- [5] 侯镜德,袁晓悟,胡伟,等.金属盐沉淀法分离神经酸[J].生物技术,1996,6(1):39-41.
- [6] 熊德元,刘雄民,李伟光,等.结晶法分离蒜头果油中神经酸溶剂选择研究[J].广西大学学报,2004,29(1):85-88.
- [7] 侯镜德,骆小明,冯建跃,等.神经酸的分离制备方法:中国,96122232.8[P].1997-09-24.
- [8] 王建民.神经酸的提取、纯化生成工艺:中国,02136802.3[P].2003-02-26.
- [9] 王性炎,马新世,李全新,等.用元宝枫油提取神经酸的工艺方法:中国,200310105852.9[P].2005-04-27.
- [10] 罗永珠,任玉馨,王性炎.一种用分子蒸馏技术从元宝枫油中提取神经酸的方法:中国,200710018195.2[P].2007-12-26.
- [11] 徐文晖,王俊儒,梁倩.元宝枫油中神经酸的初步分离[J].中国油脂,2007,32(11):49-51.
- [12] 侯相林,张元.从元宝枫油分子蒸馏分离出神经酸和芥酸混合物的方法:中国,200810080118.4[P].2009-05-13.
- [13] 侯相林,张元.一种从神经酸酯与芥酸酯混合物中提纯神经酸酯的方法:中国,200910073775.0[P].2009-07-22.