

分子蒸馏富集石榴籽油脂肪酸乙酯中 共轭亚麻酸乙酯的研究

余瑶盼,赵晨伟,唐年初

(江南大学食品学院,江苏无锡214122)

摘要:采用分子蒸馏技术对石榴籽油脂肪酸乙酯中的共轭亚麻酸乙酯进行富集。通过单因素实验,对影响分子蒸馏纯化共轭亚麻酸乙酯的4个因素,即预热温度、进料速率、刮板转速和蒸馏温度进行了优化,然后经过两级分子蒸馏富集共轭亚麻酸乙酯。在工作压力为 1.0×10^{-3} kPa的条件下,最终确定了纯化共轭亚麻酸乙酯的最佳工艺条件为:预热温度 70°C ,进料速率 2 mL/min ,刮板转速 120 r/min ,一级蒸馏温度 120°C 和二级蒸馏温度 160°C 。在最佳工艺条件下,共轭亚麻酸乙酯含量从蒸馏前的 80.68% 提升到了 95.23% 。

关键词:石榴籽油;分子蒸馏;脂肪酸乙酯;共轭亚麻酸乙酯

中图分类号:TS224;TQ644 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)01-0004-04

Enrichment of conjugated linolenic acid ethyl ester from pomegranate seed oil fatty acid ethyl ester by molecular distillation

YU Yaopan, ZHAO Chenwei, TANG Nianchu

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

Abstract: The technology of enriching conjugated linolenic acid ethyl ester from pomegranate seed oil fatty acid ethyl ester by molecular distillation was studied. The influence factors of molecular distillation enriching conjugated linolenic acid ethyl ester (preheating temperature, feed rate, scrape speed and distillation temperature) were analyzed by single factor experiment. The optimal operation conditions were determined as follows: operation pressure 1.0×10^{-3} kPa, preheating temperature 70°C , feed rate 2 mL/min , scrape speed 120 r/min , distillation temperature I 120°C and distillation temperature II 160°C . Under these conditions, the content of conjugated linolenic acid ethyl ester increased from 80.68% before distillation to 95.23% .

Key words: pomegranate seed oil; molecular distillation; fatty acid ethyl ester; conjugated linolenic acid ethyl ester

石榴籽油中含有丰富的脂肪酸,主要脂肪酸有共轭亚麻酸、亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸^[1-2],其中共轭亚麻酸含量最多,为 $60\% \sim 80\%$ 。共轭亚麻酸具有抗炎、提高免疫力、降低肥胖风险、改善心血管状况以及抗癌作用^[3-8],因此石榴籽油有极好的利用价值。但因共轭亚麻酸是高度不饱和脂肪酸,稳定性较差,而其乙酯的功能与共轭亚麻酸相近,且

稳定性较好,因此将共轭亚麻酸乙酯化增加其稳定性。

石榴籽油乙酯化后,共轭亚麻酸乙酯含量往往不够高,而制约了其更深入的研究与利用。目前,富集多不饱和脂肪酸及其酯类的技术主要包括尿素包合法、低温溶剂结晶法、银离子络合法、超临界 CO_2 精馏法、柱层析法、分子蒸馏法和脂肪酶浓缩法等^[9-13]。分子蒸馏法是一种在高真空度下利用混合物组分中分子运动的平均自由程的差异进行的液液分离操作的过程^[14-15]。分子蒸馏技术因其具有工艺设备简便、操作安全可靠、纯物理、无污染、无溶剂残留等优点,在共轭亚麻酸乙酯富集纯化方面有

收稿日期:2017-03-17;修回日期:2017-08-16

作者简介:余瑶盼(1991),男,硕士研究生,主要从事油脂方面的研究工作(E-mail:jndxyuyaopan@163.com)。

通信作者:唐年初,副教授,博士(E-mail:tangnc@126.com)。

很大优势。本文采用分子蒸馏技术对石榴籽油脂脂肪酸乙酯中共轭亚麻酸乙酯的富集纯化进行研究,通过单因素实验确定分子蒸馏的最佳工艺条件。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

石榴籽油:深圳市康而建科技有限公司;正己烷:色谱纯,百灵威科技有限公司;无水乙醇:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

KDL1 短程分子蒸馏设备:德国 UIC 公司;GC-2014 型气相色谱仪:日本岛津公司;HH-601 超级恒温水浴锅:金坛市精达仪器制造有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 石榴籽油脂脂肪酸乙酯的制备

称取一定量的石榴籽油于三口烧瓶,通氮气保护,加热到 75℃ 时,分 3 次加入一定量的氢氧化钠-乙醇溶液,氢氧化钠用量为油质量的 0.5%,无水乙醇与石榴籽油的摩尔比为 8:1,启动搅拌装置并开始计时,达到 2 h 后结束反应。将反应后的混合物倒入分液漏斗分层,加入一定量的石油醚(60~90℃),接着用 5% NaCl 溶液洗 8 次,放出下层水相层。上层有机相用无水硫酸钠干燥后过滤,然后 40℃ 下旋蒸出没有反应完全的乙醇和石油醚。最终得到石榴籽油混合脂肪酸乙酯。

1.2.2 分子蒸馏实验

打开真空泵预热 20 min;接重相和轻相样品瓶,并打开预热水浴和冷凝水浴,打开油浴,并调节蒸发面温度;待真空度和蒸发面温度达到实验所需条件时,加入石榴籽油混合脂肪酸乙酯,调节进料速率和刮板转速;收集轻相和重相,将所得的重相继续加入到分子蒸馏设备中,进行二级分子蒸馏,将所得的一级和二级的重相用气相色谱法进行分析。

1.2.3 分子蒸馏纯化效果分析

将所得重相处理后,用气相色谱法分析。准确称取 100 mg 样品(精确到 0.000 1 g)于 10 mL 的容量瓶中,用少量正己烷溶解,样品过 0.22 μm 有机膜后进入气相色谱(GC)分析。

GC 条件:AE-FFAP 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.50 μm);采用程序升温,160℃ 恒温保持 3 min,以 10℃/min 的升温速率升至 210℃ 后恒温保持 5 min,再以 2℃/min 的升温速率升至 230℃ 后恒温保持 10 min;氢火焰离子化检测器,检测器温度 250℃,进样口温度 250℃;载气为干燥的高纯氮气;燃气为高纯氢气,助燃气为压缩空气;进样量 1 μL。

按下式计算共轭亚麻酸乙酯含量和重相得率。

$$\text{共轭亚麻酸乙酯含量} = \frac{A_0}{A_s} \times 100\%$$

式中: A_0 为共轭亚麻酸乙酯的峰面积; A_s 为石榴籽油脂脂肪酸乙酯的峰面积。

$$\text{重相得率} = \frac{M_0}{M_s} \times 100\%$$

式中: M_0 为收集的重相质量; M_s 为石榴籽油脂脂肪酸乙酯的质量。

2 结果与amp;讨论

2.1 预热温度对分子蒸馏的影响

预热温度是影响分子蒸馏效果的因素之一。本实验采用分子蒸馏条件为:一级蒸馏温度 120℃,进料速率 2 mL/min,刮板转速 120 r/min,工作压力 1.0×10^{-3} kPa,考察不同预热温度对共轭亚麻酸乙酯的分离效果的影响。结果如图 1 所示。

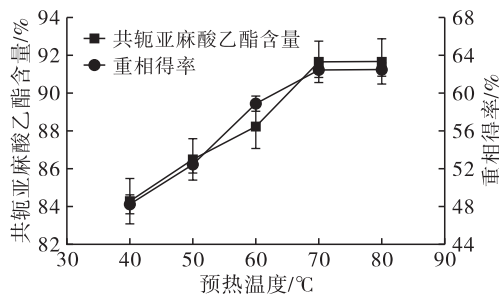


图 1 预热温度对分子蒸馏的影响

由图 1 可知,当预热温度低于 70℃ 时,共轭亚麻酸乙酯含量和重相得率随着预热温度的升高而增加,这是由于预热温度较低时,原料黏度大,致使原料黏附在分子蒸馏器中,进入蒸发面比较困难,从而分离效果不佳,重相收集困难,随着预热温度的升高,原料的黏度降低,原料较容易进入到蒸发面,分离效果渐渐提高,重相收益也提高,当预热温度达到 70℃ 时,分离效果达到最佳,随着预热温度的进一步升高,纯化分离效果变化不大。因此,考虑到高温耗能较多,最终确定预热温度为 70℃。

2.2 进料速率对分子蒸馏的影响

进料速率是影响分子蒸馏效果因素之一。本实验采用分子蒸馏条件为:一级蒸馏温度 120℃,预热温度 70℃,刮板转速 120 r/min,工作压力 1.0×10^{-3} kPa,考察不同进料速率对分子蒸馏的影响。结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着进料速率的增加,共轭亚麻酸乙酯含量随之降低,重相得率随之升高,这是因为随着进料速率的增加,石榴籽油脂脂肪酸乙酯在蒸发面上停留时间变短,液膜增厚,没有被及时汽化的轻相进入到重相中,致使分离纯化效果变差,重相得率提

高。虽然 2 mL/min 的进料速率下的分离效果相比 1 mL/min 的进料速率下的分离效果稍低一些,但是考虑到 1 mL/min 的进料速率太慢,效率太低。因此,综合考虑,选择最佳进料速率为 2 mL/min。

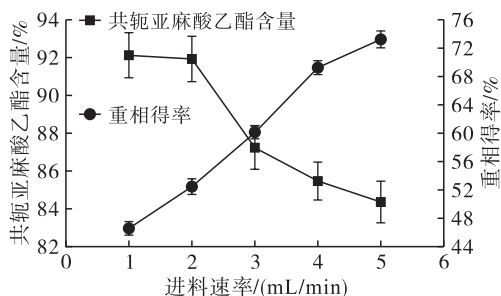


图2 进料速率对分子蒸馏的影响

2.3 刮板转速对分子蒸馏的影响

刮板转速是影响分子蒸馏效果因素之一。本实验采用分子蒸馏条件为:一级蒸馏温度 120 °C, 预热温度 70 °C, 进料速率 2 mL/min, 工作压力 1.0×10^{-3} kPa, 考察不同刮板转速对分子蒸馏的影响。结果如图 3 所示。

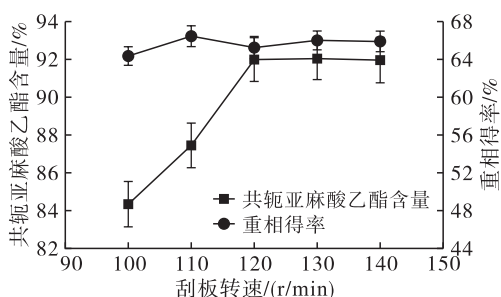


图3 刮板转速对分子蒸馏的影响

由图 3 可知,当刮板转速小于 120 r/min 时,随着刮板转速的提高,共轭亚麻酸乙酯含量也随之提高,这是因为在刮板转速较低时,原料在加热壁上无法形成均匀的液膜,导致分子蒸馏纯化效果不佳,随刮板转速的提高,轻组分得到充分的去除,分子蒸馏纯化效果也随之提高,当刮板转速大于 120 r/min,分子蒸馏的纯化效果并未发生明显变化,这是因为 120 r/min 的刮板转速已经足够使原料在加热壁上形成均匀的液膜,没有必要再提高刮板转速,而且由于刮板离心作用易造成蒸发表面物料飞溅到冷凝器上,对设备产生不利影响。刮板转速对重相得率影响不大。因此,综合考虑设备的承受范围及蒸馏的效果,刮板转速控制在 120 r/min 较合适。

2.4 蒸馏温度对分子蒸馏的影响

蒸馏温度是决定分子蒸馏分离效果的关键因素之一。蒸馏温度的高低直接决定能否将目标产物分离出来及分离效果。蒸馏温度过低,轻相无法馏出而直接进入重相,会使共轭亚麻酸乙酯的含量降

低,而蒸馏温度过高时,会造成目标产物,既共轭亚麻酸乙酯也会馏出到轻相中,同样会降低重相中共轭亚麻酸乙酯的含量,降低分离效果。因此,研究蒸馏温度对分子蒸馏的影响,确定最佳的蒸馏温度是非常有必要的。本实验采用两级分子蒸馏纯化共轭亚麻酸乙酯,所以蒸馏温度也分两次确定。

2.4.1 一级蒸馏温度对分子蒸馏的影响

一级分子蒸馏主要将未洗净的甘油、未酯化的脂肪酸和较好分离的其他脂肪酸乙酯先分离出来。在分子蒸馏条件为预热温度 70 °C、进料速率 2 mL/min、刮板转速 120 r/min、工作压力 1.0×10^{-3} kPa,考察一级蒸馏温度对分子蒸馏的影响。结果如图 4 所示。

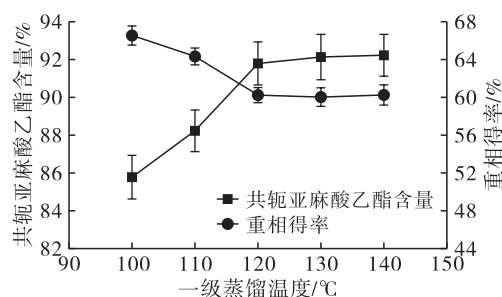


图4 一级蒸馏温度对分子蒸馏的影响

由图 4 可知,当一级蒸馏温度在 100 ~ 120 °C 之间时,随着蒸馏温度的升高,共轭亚麻酸乙酯含量也随之提高,这是因为随着一级分子蒸馏温度的升高,分子运动加剧,使轻相更容易馏出,提高了分子蒸馏纯化的效果。而当一级蒸馏温度在 120 °C 以上时,共轭亚麻酸乙酯含量提高并不明显,这是因为一级分子蒸馏的分离目标已基本达到,再提高温度对分离效果影响并不大。因此,综合考虑一级分子蒸馏温度定为 120 °C 最佳。

2.4.2 二级蒸馏温度对分子蒸馏的影响

将一级分子蒸馏得到的重相继续加入到分子蒸馏设备中,进行二级分子蒸馏。二级分子蒸馏主要分离较难与共轭亚麻酸乙酯分离的其他脂肪酸乙酯。在分子蒸馏条件为预热温度 70 °C、进料速率 2 mL/min、刮板转速 120 r/min、工作压力 1.0×10^{-3} kPa,考察二级蒸馏温度对分子蒸馏的影响。结果如图 5 所示。

由图 5 所示,当二级蒸馏温度在 130 ~ 170 °C 之间时,随着蒸馏温度的升高,共轭亚麻酸乙酯含量先升高后又降低,重相得率一直随蒸馏温度升高而降低。这是因为蒸馏温度在 130 ~ 160 °C 之间时,随着二级分子蒸馏温度的升高,分子运动加剧,使轻相更加容易馏出,之前残留的轻组分大部分被除去,提高

了分子蒸馏纯化的效果,而当二级蒸馏温度继续升高时,部分的共轭亚麻酸乙酯也被馏出,导致共轭亚麻酸乙酯含量的降低,降低了分离效果。因此,二级蒸馏温度定为 160℃。

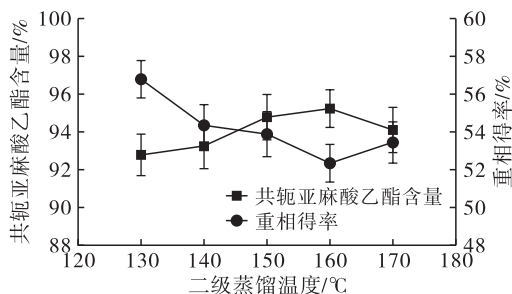


图5 二级蒸馏温度对分子蒸馏的影响

2.5 分子蒸馏后的共轭亚麻酸乙酯含量

通过单因素实验,确定了预热温度、刮板转速、进料速率和一级、二级蒸馏温度的最佳条件后,经过两级分子蒸馏,对重相用气相色谱法进行分析,测定共轭亚麻酸乙酯含量。分子蒸馏前后共轭亚麻酸乙酯含量的对比如表1所示。

表1 分子蒸馏前后共轭亚麻酸乙酯含量比较 %

脂肪酸乙酯	分子蒸馏前	分子蒸馏后
棕榈酸乙酯	2.98	0.12
硬脂酸乙酯	2.11	0.17
油酸乙酯	4.87	0.88
亚油酸乙酯	9.36	3.60
共轭亚麻酸乙酯	80.68	95.23

由表1可知,通过两级分子蒸馏,共轭亚麻酸乙酯含量从蒸馏前的80.68%提升到了95.23%,两级分子蒸馏后的重相得率为52.34%。

3 结论

考察预热温度、进料速率、刮板转速和一级、二级蒸馏温度对分子蒸馏的纯化效果的影响,通过单因素实验确定了最佳的分子蒸馏条件:在工作压力为 1.0×10^{-3} kPa的条件下,预热温度70℃,进料速率2 mL/min,刮板转速120 r/min,一级蒸馏温度120℃,二级蒸馏温度160℃。在最佳的分子蒸馏条件下,经过两级分子蒸馏,共轭亚麻酸乙酯含量从蒸馏前的80.68%提升到了95.23%。

参考文献:

- [1] 杭志奇,韩清波,许景松. 石榴籽成分分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(33):18740-18741.
- [2] 吕俊丽,刘邻渭. 石榴酸的研究进展[J]. 中国油脂, 2010, 35(11):44-47.
- [3] IGARASHI M, MIYAZAWA T. Newly recognized cytotoxic effect of conjugated trienoic fatty acids on cultured human tumor cells[J]. Cancer Lett, 2000, 148(2):173-179.
- [4] KIM N D, MEHTA R, YU W, et al. Chemopreventive and adjuvant therapeutic potential of pomegranate (*Punica granatum*) for human breast cancer[J]. Breast Cancer Res Trt, 2002, 71(3):203-217.
- [5] GASMI J, SANDERSON J T. Jacaric acid and its octadecatrienoic acid geoisomers induce apoptosis selectively in cancerous human prostate cells: a mechanistic and 3-D structure-activity study[J]. Phytomedicine, 2013, 20(8):734-742.
- [6] 田嘉荣,吴怀春,程华. 葡萄籽油对高脂大鼠血脂水平的影响[J]. 营养学报, 1992, 14(2):130-133.
- [7] NATHAN C. Points of control in inflammation[J]. Nature, 2002, 420(6917):846-852.
- [8] 李婷婷,吴彩娥,许克勇,等. 分子蒸馏技术富集猕猴桃籽油中 α -亚麻酸的研究[J]. 农业机械学报, 2007, 38(5):96-99.
- [9] 吴彩娥,许克勇,李元瑞,等. 尿素包合法富集猕猴桃籽油中 α -亚麻酸[J]. 农业机械学报, 2005, 36(5):57-60.
- [10] 张方英. 低温冷冻结晶法结合尿素硅胶柱法制备高纯度 α -亚麻酸乙酯[D]. 新疆石河子:石河子大学, 2012.
- [11] 胡晓军,郭忠贤,赵毅,等. 冷冻丙酮法提纯 α -亚麻酸的研究[J]. 中国麻业科学, 2005, 27(2):89-93.
- [12] 杨克迪,胡小明,黄海基,等. 硝酸银络合萃取蚕蛹油 α -亚麻酸酯[J]. 中国油脂, 2008, 33(1):30-32.
- [13] 卢成英,雷华平,张敏,等. 湘西产枳椇籽亚麻酸超临界CO₂萃取研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12):322-325.
- [14] 郑弢,许松林. 分子蒸馏提纯 α -亚麻酸的研究[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(1):25-28.
- [15] 车怀智,魏冰. 分子蒸馏法 α -亚麻酸乙酯的中试制备[J]. 陕西科技大学学报, 2009, 27(5):68-71.