

油脂加工

分子蒸馏精制棕榈油甘油二酯工艺研究

马靖轩¹, 马传国^{1,2,3}, 司天雷^{1,2,3}, 王英丹¹, 李利君^{1,2,3}

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 小麦和玉米深加工国家工程实验室, 郑州 450001;

3. 国家粮食局粮油食品工程技术研究中心, 郑州 450001)

摘要:利用分子蒸馏小试装置研究了分离较高纯度棕榈油甘油二酯的生产工艺。利用 Novozym 435 脂肪酶在无溶剂体系下甘油解棕榈油, 制备甘油二酯含量大于 50% 的酰基甘油混合物, 采用两级分子蒸馏进行精制, 并研究了二级分子蒸馏温度、刮膜转速、进料速率对甘油二酯纯度的影响。结果表明:在二级分子蒸馏真空度 0.1 Pa、蒸馏温度 230 °C、刮膜转速 300 r/min、进料速率 4 mL/min 的条件下, 得到了纯度达到 80% 左右、得率达到 50% 左右的棕榈油甘油二酯产品。

关键词:分子蒸馏; 甘油二酯; 棕榈油; 精制; 纯度

中图分类号:TS225.6; TQ644.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)03-0006-04

Refining of palm oil diacylglycerol by molecular distillation

MA Jingxuan¹, MA Chuanguo^{1,2,3}, SI Tianlei^{1,2,3}, WANG Yingdan¹, LI Lijun^{1,2,3}

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. National Engineering Laboratory for Wheat and Corn Further Processing, Zhengzhou 450001, China;

3. Grain and Oil Food Engineering Technology Research Center, State Administration of Grain, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The production process of high purity palm oil diacylglycerol was studied by molecular distillation. Novozym 435 was used in the glycerolysis of palm oil in solvent free system to produce acylglycerol mixture with diacylglycerol content higher than 50%. The acylglycerol mixture was refined by two-step molecular distillation, and the effects of secondary molecular distillation temperature, rotation speed and feed speed on the purity of diacylglycerol were studied. The results showed that the purity of diacylglycerol in the product reached about 80%, and the yield reached about 50% under the conditions of secondary molecular distillation vacuum degree 0.1 Pa, distillation temperature 230 °C, rotation speed 300 r/min and feed speed 4 mL/min.

Key words: molecular distillation; diacylglycerol; palm oil; refining; purity

甘油二酯(DAG)是各种食用油的天然组分,以3种不同的甘油异构体存在:sn-1,2-DAG、sn-2,3-DAG和sn-1,3-DAG。天然植物油中甘油二酯含量较少,一般不足10%,其中棉籽油中甘油二

酯含量较高。研究表明,甘油二酯具有防止肥胖、降血脂、减轻体重等健康功效^[1],被广泛用于食品、医药、化妆品等行业^[2]。甘油二酯可以通过游离脂肪酸与甘油的酯化^[3]或者植物油甘油解和植物油的部分水解来制备^[4-5]。

目前,已报道的分离纯化甘油二酯的方法主要有柱层析法、超临界CO₂萃取法、分子蒸馏法^[6]。柱层析是利用吸附剂对混合物各组分吸附能力的不同,通过合适的洗脱液将各组分分开,但是此技术耗时长,处理能力较小。超临界CO₂萃取是利用超临界CO₂流体溶解度增加将混合物各组分萃取出来,是分离甘油二酯的最新分离方法,但是超临界设备

收稿日期:2017-07-13;修回日期:2017-12-21

基金项目:“十三五”国家重点研发计划子课题(2016YFD0401404);河南省科技厅自然科学基金项目(152100210265)

作者简介:马靖轩(1993),男,硕士研究生,研究方向为油脂化学与工艺学(E-mail)majx1993@163.com。

通信作者:马传国,教授,博士生导师(E-mail)mcg@haut.edu.cn。

工作条件要求高,成本较高。分子蒸馏是分离纯化甘油二酯有效技术。分子蒸馏又称短程蒸馏,出现于20世纪30年代,被广泛用于食品、医药、化工等行业,主要分为刮膜式、离心式及降膜式3种^[7]。该技术主要有蒸馏温度低、工作真空度高、物料受热时间短以及分离效果好等优点,适用于高沸点、热敏性及易氧化物料的分。本试验采用酶促法甘油解棕

表1 棕榈油甘油酯组成及部分理化指标

甘油一酯/%	甘油二酯/%	甘油三酯/%	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)
9.59	0	90.41	0.36	6.31

丙三醇、无水硫酸钠、冰醋酸、硫酸铵、氯化钠、丙酮、三氟化硼乙醚,均为分析纯;正己烷、甲醇、甲基叔丁基醚、异辛烷、苯硼酸(纯度 $\geq 97\%$),均为色谱纯;Novozym 435 脂肪酶,诺维信(中国)生物技术有限公司;3-Chloro-1,2-propanediol(3-MCPD)(纯度99.4%),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;3-Chloro-1,2-propanediol-d₅(3-MCPD-d₅),加拿大Toronto Research Chemicals公司。

1.1.2 仪器与设备

DF-101Z 集热式恒温加热磁力搅拌器;HH-4 数显搅拌水浴锅;MTN-2800W 氮吹浓缩装置;DL-1万用电炉;AUY-220 型电子分析天平;S25 涡旋仪;L550 台式低速离心机;Agilent 7890B 气相色谱;Agilent 7890A 气相色谱;Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪;VKL70-5-FDRR WRS 全加热全齿轮泵型分子蒸馏设备,德国瑞达有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 酶解法生产甘油二酯

利用 Novozym 435 脂肪酶在无溶剂体系下甘油解棕榈油制备甘油二酯,试验条件为:棕榈油与甘油摩尔比 1:2,加酶量 5%,反应时间 8 h,反应温度 80℃。反应结束后将反应体系进行离心,分离反应体系中的脂肪酶后,进行高温气相色谱分析及基本理化指标分析。

1.2.2 分子蒸馏工艺研究

采取两级分子蒸馏从 1.2.1 制备的酰基甘油混合物中分离和纯化甘油二酯。首先,进行一级分子蒸馏将产物体系中的脂肪酸、甘油和甘油一酯在较低温度下与酰基甘油混合物分离^[8],一级分子蒸馏条件如表 2 所示,然后通过二级分子蒸馏在 200℃ 以上从甘油三酯中分离出甘油二酯^[9]。考察二级分子蒸馏温度、刮膜转速及进料速率对分子蒸馏得到的甘油二酯纯度的影响。

榈油制备甘油二酯混合物,然后利用分子蒸馏法分离纯化甘油二酯。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

棕榈油:天津龙威粮油工业有限公司提供,棕榈油甘油酯组成及部分理化指标见表 1。

表2 一级分子蒸馏条件

真空度/Pa	温度/℃	刮膜转速/(r/min)	进料速率/(mL/min)
10	180	300	3

1.2.3 检测方法

1.2.3.1 甘油酯组成

采用高温气相色谱分析反应体系的甘油酯组成。取 1 滴油样,加入 1 mL 正己烷,混匀溶解后,加入适量无水硫酸钠,用 1 mL 注射器吸出溶液,经过孔径 0.45 μm 针式过滤器过滤,打入气相小瓶中备用。气相色谱条件:氢火焰离子化检测器,DB-1ht 毛细管柱(30 m×250 μm×0.1 μm);柱初温 50℃,以 20℃/min 升温到 200℃,再以 10℃/min 升温到 240℃,以 40℃/min 升温到 360℃保留 10 min;进样口温度 350℃;分流比 40:1;检测器温度 400℃;高纯氮气流速 3.79 mL/min,氢气流速 50 mL/min,空气流速 300 mL/min。

1.2.3.2 酸值和过氧化值

酸值的测定采用 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》的方法。过氧化值的测定采用 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》的方法。

1.2.3.3 脂肪酸组成

脂肪酸采用三氟化硼甲酯化^[10]后,进行气相色谱分析。气相色谱条件:HP-88 毛细管色谱柱(100 m×250 μm×0.25 μm);载气为纯度 99.999% 氮气;柱初温 140℃,保温 5 min,以 4℃/min 升温速率升至 240℃,保温 25 min;进样口温度 240℃;柱流量 1.00 mL/min,分流比 40:1;进样量 1 μL;检测器温度 250℃;氢气流量 45 mL/min,空气流量 400 mL/min。

1.2.3.4 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯

样品处理^[11]:称取两份油样(100±0.5)mg 于 100 μL 甲基叔丁基醚中,再向油样中加入 10 μg/mL 3-MCPD-d₅ 的甲醇溶液(50 μL),分别标记为 A、

B, 涡旋振荡两支试管至油样完全溶解。再向溶液中加入 0.5 mol/L 甲醇钠的甲醇溶液 400 μL , 涡旋 1 min。试管 A 反应 10 min, 加入酸化 NaCl 溶液 3 mL 再加入 3 mL 正己烷, 终止反应; 试管 B 反应 2.5 min, 加入酸化 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 3 mL 再加入 3 mL 正己烷, 终止反应。两个试管盖上盖子充分涡旋, 待溶液分层, 上面有机相用吸管吸除, 再加入 3 mL 正己烷, 萃取两次, 保留水相用于衍生化步骤。将 300 μL PBA 溶液加入到上一步得到的水相反应液中, 得到的反应液涡旋 30 s, 90 $^\circ\text{C}$ 水浴加热 30 min 后, 冷却至室温, 用 2.5 mL 正己烷萃取, 充分涡旋 1 min, 待溶液分层后, 取 1 mL 氮吹, 复溶于 300 μL

异辛烷, 气相色谱 - 质谱测定。气相色谱测定条件^[12]: 不分流进样, 进样体积 1 μL , 进样速度 20 mL/min, 载气为 He, 1.2 mL/min 恒速流动; 升温程序为 60 $^\circ\text{C}$, 以 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升至 130 $^\circ\text{C}$, 保持 8 min, 再以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升至 250 $^\circ\text{C}$ 并保持 5 min。质谱条件: EI⁺, SIM 模式; EI 离子源温度 230 $^\circ\text{C}$, EI 电离能量 70 eV; 传输线温度 280 $^\circ\text{C}$; 溶剂延迟 6 min; 内标 m/z 为 201、150; 3-MCPD m/z 为 196、147。

2 结果与讨论

2.1 酶解法反应体系中甘油酯组成

酶解法反应体系中的甘油酯组成及部分理化指标如表 3 所示。

表 3 反应体系中甘油酯组成及部分理化指标

甘油一酯/%	甘油二酯/%	甘油三酯/%	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)
22.66	51.05	26.28	2.20	2.86

2.2 一级分子蒸馏后甘油酯组成

一级分子蒸馏后轻、重相中甘油酯组成如表 4 所示。

表 4 一级分子蒸馏后轻、重相中甘油酯组成 %

项目	甘油一酯	甘油二酯	甘油三酯
一级轻相	75.7	24.3	0
一级重相	4.0	60.8	35.2

2.3 二级分子蒸馏条件优化

2.3.1 蒸馏温度的优化

分子蒸馏的原理就是在真空条件下降低物质的沸点, 通过加热使得易挥发的物质离开加热面, 由于分子蒸馏器的加热面和冷凝面之间的距离小于或者等于被分离物料的平均自由程^[13], 当分子在液膜表面进行蒸发时, 逸出分子互相之间几乎不经过分子碰撞而直接达到冷凝面冷凝下来。控制进料速率 2 mL/min, 刮膜转速 300 r/min, 真空度 0.1 Pa, 通过改变主蒸发器温度至 200、210、220、230、240、250 $^\circ\text{C}$, 分别得到 6 批分子蒸馏纯化的甘油二酯, 分别进行高温气相色谱分析甘油二酯含量, 选出最优的蒸馏温度。结果见图 1。

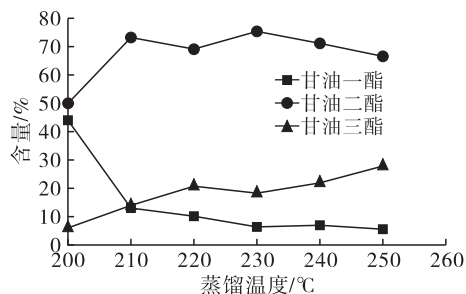


图 1 蒸馏温度对分子蒸馏产物各组相对含量影响

从图 1 可知, 随着蒸馏温度的升高, 甘油二酯相

对含量整体呈现先增加后减少的趋势, 并在 230 $^\circ\text{C}$ 时达到最大值。甘油一酯含量随着蒸馏温度的升高呈现减少趋势, 而甘油三酯相对含量随着蒸馏温度的升高呈现增加的趋势, 这可能是由于随着蒸馏温度的升高, 一些甘油三酯被蒸馏出来^[14], 这也导致甘油一酯、甘油二酯相对含量减少。综合考虑, 选择将分子蒸馏温度控制在 230 $^\circ\text{C}$ 。

2.3.2 刮膜转速的优化

本研究采用的是刮膜式分子蒸馏, 刮板通过旋转使流下来的液体形成一层薄膜, 这样有利于液体的传质和传热。刮膜转速越快形成的膜越薄, 传质和传热会越均匀^[15]; 相反刮膜转速越慢形成的膜越厚, 分离效果稍差。根据蒸馏温度中优化结果调整蒸馏温度, 控制进料速率为 2 mL/min, 真空度 0.1 Pa, 通过改变刮膜转速至 260、270、280、290、300、310 r/min, 分别得到 6 批分子蒸馏纯化的甘油二酯, 分别进行高温气相色谱分析甘油二酯含量, 选出最优的刮膜转速。结果见图 2。

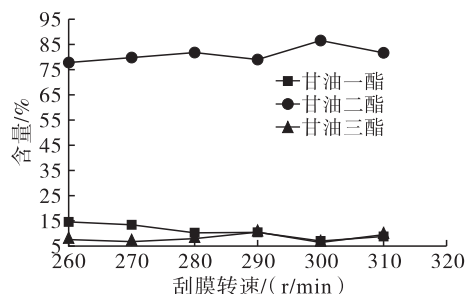


图 2 刮膜转速对分子蒸馏产物各组相对含量影响

从图 2 可知, 随着刮膜转速的上升, 甘油二酯的相对含量整体上呈现先增加后减少的趋势, 这是由于随着刮膜转速的增加, 薄膜的均匀性较好, 传质和传

热效率呈上升趋势,在 300 r/min 时,甘油二酯相对含量达到最大值。但是,当刮膜转速过高时虽然有利于甘油二酯的短程蒸馏,但使得甘油三酯部分溢出含量增加。因此,将刮膜转速控制在 300 r/min。

2.3.3 进料速率的优化

进料速率决定了物料在蒸发面上的停留时间及受热程度,因此选择合适的进料速率对甘油二酯的分离纯化效果有重要影响。按上述优化结果调整蒸馏温度和刮膜转速,控制真空度 0.1 Pa,通过改变进料速率至 2、3、4、5、6、7 mL/min,分别得到 6 批分子蒸馏纯化的甘油二酯,分别进行高温气相色谱分析甘油二酯含量,选出最优的进料速率。结果见图 3。

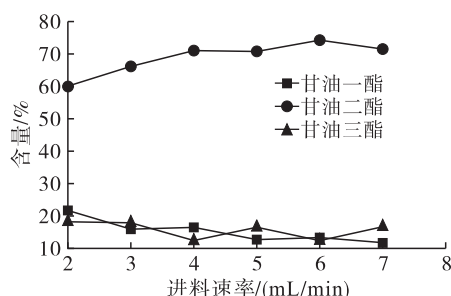


图3 进料速率对分子蒸馏产物各组分相对含量影响

从图 3 可知,随着进料速率的增加甘油二酯的相对含量整体上呈现增加趋势,进料速率在 4 mL/min 后甘油二酯含量变化不大。进料速度太快,会导致薄膜较厚,传质和传热效率低,物料来不及蒸发,导致分离效果较差。甘油一酯随进料速率的增加先减少,然后趋于平衡。而甘油三酯略有波动,稳定在 15% 左右。综合考虑,选择将进料速率控制在 4 mL/min。

2.4 甘油二酯产物指标测定

在真空度 0.1 Pa、蒸馏温度 230℃、刮膜转速 300 r/min、进料速率 4 mL/min 的条件下,对反应体系中的甘油二酯进行二级分离纯化,得到纯度为 80% 左右的甘油二酯,得率达到 50% 左右,酸值(KOH)为 0.23 mg/g,过氧化值为 0.12 g/100 g,主要脂肪酸组成如表 5 所示。原棕榈油中 3-氯丙醇酯含量为 4.9 mg/kg,缩水甘油酯含量为 1.6 mg/kg,经分子蒸馏设备分离纯化后的甘油二酯中 3-氯丙醇酯含量为 0.8 mg/kg,缩水甘油酯含量为 0.6 mg/kg。

表 5 甘油二酯中脂肪酸组成 %

豆蔻酸	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	反式酸
1.3	35.0	2.9	51.05	12.3	-

3 结论

以棕榈油为原料,利用 Novozym 435 脂肪酶在无溶剂体系下甘油解棕榈油得到甘油二酯含量达到 50% 以上的酰基甘油混合物。通过一级分子蒸馏及

优化后的二级分子蒸馏条件即真空度 0.1 Pa,蒸馏温度 230℃,刮膜速率 300 r/min,进料速率 4 mL/min,得到了纯度达到 80% 左右、得率达到 50% 左右的甘油二酯产品。本研究为将要进行的工业中间性分子蒸馏装置分离纯化甘油二酯工艺的研发提供基本的工艺及技术参数的参考。

参考文献:

- [1] YASUKAWA T, YASUNAGE K. Nutritional functions of dietary diacylglycerols[J]. *J Ole Sci*, 2001, 50(5): 427-432.
- [2] 蔡丽丽,朱立蕃,刘润哲. 甘二酯的应用与制备研究进展[J]. *粮食与食品工业*, 2012, 19(1):24-29.
- [3] 于济洋,李新华,赵前程,等. 甘二酯制备的研究进展[J]. *中国油脂*, 2007, 32(11): 12-15.
- [4] LO S K, BAHARIN B S, TAN C P, et al. Lipase-catalysed production and chemical composition of diacylglycerols from soybean oil deodoriser distillate[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2004, 106(4): 218-224.
- [5] WATANABE T, SHIMIZU M, SUGIURA M, et al. Optimization of reaction conditions for the production of DAG using immobilized 1,3-regiospecific lipase lipozyme RMIM[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2003, 80(12): 1201-1207.
- [6] 朱启思. 有机溶剂体系中酶法合成单油酸甘油酯的工艺研究[D]. 广州:华南理工大学, 2010.
- [7] 付建平,胡居吾,李雄辉,等. 分子蒸馏技术在油脂工业中的应用研究[J]. *粮油加工*, 2015(6): 41-43.
- [8] SABERI A H, KEE B B, LAI O M, et al. Physico-chemical properties of various palm-based diacylglycerol oils in comparison with their corresponding palm-based oils[J]. *Food Chem*, 2011, 127(3): 1031-1038.
- [9] WANG Y, ZHAO M, SONG K, et al. Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation[J]. *Sep Pur Technol*, 2010, 75(2): 114-120.
- [10] 李桂华. 油料油脂检验与分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [11] KARL H, MERKLE S, KUHLMANN J, et al. Development of analytical methods for the determination of free and ester bound 2-, 3-MCPD, and esterified glycidol in fishery products[J]. *Eur J Lip Sci Technol*, 2016, 118(3): 406-417.
- [12] 周勇强,李昌,聂少平,等. 气相色谱-质谱联用法测定食用油中 3-MCPD 脂肪酸酯[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(3): 110-113.
- [13] 冯武文,杨村. 分子蒸馏技术及其应用[J]. *化工进展*, 1998, 17(6): 26-29.
- [14] 孙亚辉,马传国,王伟,等. 分子蒸馏分离提纯甘二酯中试工艺研究[J]. *粮食与油脂*, 2015(3): 55-58.
- [15] 梁井瑞,胡耀池,陈园力,等. 分子蒸馏法纯化 DHA 藻油[J]. *中国油脂*, 2012, 37(6): 6-10.