

亚油酸分离纯化技术研究进展

白 希, 陈 爽, 周灿兰, 柏茹梦, 平宇杰, 杜为军

(新疆师范大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830054)

摘要:亚油酸属 $\omega-6$ 型多不饱和脂肪酸, 具有独特的生理功能, 与人体健康密切相关。由于亚油酸大多来源于天然动植物油脂, 其含量尚不能满足食品和制药业的需求, 有效分离纯化亚油酸已成为近年来的研究热点。为给亚油酸的分离纯化研究提供参考, 综述了近年来国内外亚油酸分离纯化技术的研究进展, 系统介绍了尿素包合法、硝酸银硅胶柱色谱法、分子蒸馏法、脂肪酶酶解法、溶剂冷冻结晶法、高速逆流色谱法及耦合法的分离原理及研究成果, 并分析了各分离纯化方法的优缺点。两种或多种分离纯化技术耦合可优势互补, 提高分离效率, 淀粉、三聚氰胺包合法和 pH 区带精制逆流色谱法则值得进一步深入研究。

关键词:亚油酸; 分离纯化; 研究进展

中图分类号: TS203.3; TQ645.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2022)09-0122-07

Progress on separation and purification technology of linoleic acid

BAI Xi, CHEN Shuang, ZHOU Canlan, BAI Rumeng, PING Yujie, DU Weijun
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: Linoleic acid, which belongs to an $\omega-6$ type polyunsaturated fatty acid, possesses unique physiological functions and is closely associated with human health. Linoleic acid mostly originates from natural animal fats and vegetable oils, and its content cannot meet the needs of the food and pharmaceutical industries. Therefore, developing effective technologies for the separation and purification of linoleic acid has become a research hotspot in recent years. In order to provide a reference for the separation and purification of linoleic acid, the separation and purification technologies of linoleic acid at home and abroad in recent years were reviewed, the separation principle and research results of the methods of urea adduction fractionation, silver nitrate impregnated-silica gel column chromatography, molecular distillation, lipase hydrolysis, solvent freezing crystallization, high-speed countercurrent chromatography and integration were systematically introduced, and both the pros and cons of each separation and purification method were analyzed. The integration of two or more separation and purification technologies can complement mutual advantage and improve separation efficiency. Moreover, starch, melamine complexation method and pH zone refined countercurrent chromatography are worthy of further research.

Key words: linoleic acid; separation and purification; research progress

亚油酸, 又名顺, 顺-9, 12-十八碳二烯酸, 属

收稿日期: 2021-07-08; 修回日期: 2021-08-10

基金项目: 新疆师范大学博士科研启动基金项目 (XJNUBS2103)

作者简介: 白 希 (1985), 男, 实验师, 博士, 研究方向为油脂化学 (E-mail) baixiqaz@126.com。

通信作者: 杜为军, 讲师 (E-mail) 1183555986@qq.com。

于 $\omega-6$ 型多不饱和脂肪酸^[1], 是一种人体不能自行合成的必需脂肪酸。现代药理学研究表明, 亚油酸可降低人体血液中的胆固醇, 防止动脉粥样硬化, 被誉为“血管清道夫”, 亦可降低血液中的甘油三酯、低密度脂蛋白胆固醇和极低密度脂蛋白胆固醇的含量, 维持血脂的代谢平衡。因此, 亚油酸在医药上主要用于预防和治疗动脉粥样硬化、高血压、心肌

梗死等疾病^[2-3]。亚油酸还具有良好的抗炎和抗过敏活性,对皮肤具有深层保湿效果,常被添加于洗护用品中^[4-5]。此外,共轭亚油酸作为亚油酸的几何与位置异构体,具有良好抗癌、抗糖尿病等生物活性,但天然共轭亚油酸仅存在于反刍动物的肉和乳制品中,且含量较低^[6]。为满足大规模医疗卫生的需求,需对共轭亚油酸进行商业化生产,实际生产过程中则是利用亚油酸为底物通过化学或生物异构法制得,因此制备高纯度亚油酸是开发利用共轭亚油酸的前提。亚油酸还是制造油漆及油墨等精细化工产品的重要原料。由此可见,亚油酸的应用空间十分广阔,极具经济开发价值。因此,从天然油脂中分离纯化高纯度的亚油酸成为近年来的研究热点。

亚油酸常以脂肪酸甘油三酯的形式存在于植物油中,海蓬子油、月见草油、罂粟籽油、葡萄籽油等功能性油脂中亚油酸的含量在70%以上,是制备纯

化亚油酸的理想原料。目前,分离纯化亚油酸的常用方法有尿素包合法、硝酸银硅胶柱色谱法、分子蒸馏法、脂肪酶解法、溶剂冷冻结晶法、高速逆流色谱法及耦合法等。本文围绕上述几种分离方法的研究进展进行详细介绍,以期亚油酸的分离纯化研究提供借鉴与参考。

1 尿素包合法

尿素包合法是一种常用的多不饱和脂肪酸分离方法,其原理是利用饱和脂肪酸较多不饱和脂肪酸更容易与尿素形成稳定的包合物,单烯酸较二烯酸或多烯酸更容易形成稳定的包合物,通过过滤除去饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸与尿素形成的包合物结晶,从而使多不饱和脂肪酸得到富集,得到较高纯度的多不饱和脂肪酸。表1列出了目前国内外学者利用尿素包合法从动植物油脂中分离富集亚油酸工艺的研究进展。

表1 尿素包合法分离纯化亚油酸工艺研究进展

混合脂肪酸来源	最佳包合工艺条件	亚油酸纯度/%	参考文献
红花籽油	尿素与混合脂肪酸质量比1.5:1~2:1,乙醇与尿素的体积质量比4:1,包合温度-5℃,包合时间8 h,包合3次	92.30	[7]
小米糠油	混合脂肪酸与尿素质量比1:5,尿素与无水乙醇质量体积比1:30,包合温度5℃,包合时间30 h	83.96	[8]
葡萄籽油	甲醇与尿素质量比5:1,混合脂肪酸与尿素质量比1:1,包合时间12 h,包合温度-4℃	89.90	[9]
茶叶籽油	混合脂肪酸经冷冻结晶预处理后,进行尿素包合。尿素与脂肪酸质量比4.1:1,95%乙醇与尿素体积质量比3.7:1,包合温度-3℃,包合时间7.7 h	91.0	[10]
华山松籽油	包合温度-10℃,包合时间24 h,混合脂肪酸与尿素质量比0.4:1,95%乙醇与尿素体积质量比5:1	80.57	[11]
冷榨核桃油	混合脂肪酸与尿素质量比0.3:1,95%乙醇与尿素体积质量比5:1,包合温度-5℃,包合时间24 h	80.21	[12]
山核桃油	混合脂肪酸与尿素质量比0.4:1,甲醇与尿素的体积质量比4:1,包合温度-5℃,包合时间24 h	60.27	[13]
打瓜籽油	包合时间13 h,包合温度4℃,95%乙醇与尿素体积质量比4:1,尿素与混合脂肪酸质量比3:1	97.25	[14]
文冠果种仁油	尿素与混合脂肪酸质量比1.5:1,尿素与乙醇质量体积比6:1,包合时间18 h,包合温度3℃	92.17	[15]
棉籽油	脂肪酸-尿素-95%乙醇之比为1:1.5:6,包合温度4℃,包合时间20 min,包合2次	96.63	[16]
接骨木籽油	尿素与甲醇的质量体积比1:5,混合脂肪酸与尿素甲醇溶液质量体积比1:1,包合温度-5℃,包合时间36 h	92.12	[17]
玉米油	乙醇与尿素体积质量比5.5:1,尿素与脂肪酸质量比6.3:1,包合时间14.5 h,包合温度14℃	97.13	[18]

从表 1 可以看出,尿素包合法的主要影响因素包括醇与尿素体积质量比、尿素和脂肪酸质量比、包合温度、包合时间以及包合次数等。其中溶解尿素所用的醇常为甲醇和乙醇,尽管尿素在甲醇中的溶解度较大,但考虑纯化后亚油酸均用于食品添加剂,应选用乙醇为宜。尿素包合法富集亚油酸,原料成本低,反应条件温和,尿素包合物形成后还可有效地保护双键不受氧化,能较完全地保留其生理活性;工艺成熟,操作简便易行,适用于大规模生产,国外已实现工业化。但该法制得的亚油酸纯度不高,且难以分离双键相近的多不饱和脂肪酸,若经多次包合,亚油酸损失较大,产品收率偏低,要提高纯度还需与其他方法相结合,优化工艺;且利用尿素包合法纯化亚油酸的过程中,会产生致癌副产物氨基甲酸甲酯和氨基甲酸乙酯,这成为制约该方法在食品和制药行业中应用的瓶颈^[19]。

2 硝酸银硅胶柱色谱法

硝酸银硅胶柱色谱法是基于吸附在硅胶上的银离子与不饱和化合物中碳碳双键的 π 电子作用,形成可逆的强极性复合物,而且全顺式的多不饱和脂肪酸在吸附剂上的分配系数与其不饱和度成正比。硝酸银硅胶柱色谱法对分离纯化不饱和脂肪酸有较好的效果。牛之瑞等^[20]采用硝酸银硅胶柱色谱法对红松仁油中的多不饱和脂肪酸进行分离,将红松仁油混合脂肪酸直接上样,以石油醚-丙酮为洗脱剂进行梯度洗脱,亚油酸含量从 55.36% 上升到 73.83%。成琪等^[21]运用 Folch 法提取猪血浆总脂,再经皂化水解将总脂转化为混合脂肪酸,将混合脂肪酸上样于硝酸银硅胶柱上,用正己烷-二氯甲烷-乙醚(体积比 89:10:1)为溶剂体系进行洗脱,通过气相色谱和气相色谱-质谱联用法对洗脱液中的成分进行监测,合并洗脱液,得到的亚油酸纯度为 60.74%。王昌禄等^[22]利用硝酸银硅胶柱色谱法分离纯化红花籽油中的亚油酸,以氯仿-乙酸乙酯体系作为洗脱剂,按照油脂与吸附剂的质量比为 1:30 上样进行洗脱,得到的亚油酸纯度为 99.6%,回收率为 47%。郭剑霞等^[23]运用 KOH-乙醇皂化法结合盐酸酸化法得到华山松籽油混合脂肪酸,利用硝酸银硅胶柱色谱法分离纯化其混合脂肪酸中的亚油酸。结果发现,以丙酮-正己烷为洗脱剂,按照脂肪酸与吸附剂的质量比为 1:15 上样进行洗脱,洗脱剂流速为 0.8 mL/min,得到的亚油酸纯度由 57.7% 提高到了 98.12%。尽管硝酸银硅胶

柱色谱法在分离极性相近或结构相似的混合脂肪酸样品时具有很大优势,但硝酸银长期暴露于光照环境中稳定性较差,易分解;且银离子是通过物理吸附作用接枝到硅胶表面,银离子稳定性差,易脱落,造成样品污染。上述缺陷成为制约硝酸银硅胶柱色谱法制备食品级亚油酸的瓶颈,需要进一步研究解决。

3 分子蒸馏法

分子蒸馏技术是根据不同脂肪酸在真空条件下平均自由程不同来分离多不饱和脂肪酸。饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸分子运动平均自由程长,在一定的温度和压力条件下首先被蒸出,而双键较多的不饱和脂肪酸分子运动平均自由程短,最后被蒸出,通过多级蒸馏可以有效地将不同组分分离。分子蒸馏的特点在于真空度高、蒸馏温度低于常规真空蒸馏且物料受热时间短,有利于保持不饱和脂肪酸的生理活性,无需有机溶剂,环境污染小,工艺成本低,易于连续化生产,尤其适用于高沸点高热敏性物质的分离提纯,在多不饱和脂肪酸的富集方面应用前景广阔。郭剑霞等^[24]在蒸馏温度 105 ~ 115 °C、进料速率 60 ~ 80 mL/h、进料温度 55 ~ 60 °C、操作压力 1.0 Pa、刮膜转速 200 r/min 条件下,经过四级分子蒸馏,将华山松籽油脂肪酸中亚油酸的纯度由 63.3% 提高到 82.7%。马楠等^[25]以新疆薄皮核桃油为原料,利用响应面法优化分子蒸馏法富集多不饱和脂肪酸工艺,在进料速率 70 滴/min、温度 111.0 °C、压力 8.0 Pa、刮膜转速 340.0 r/min 条件下,将核桃油中亚油酸的纯度由 54.57% 提高到 67.91%。吴琼等^[26]应用响应面试验设计优化了分子蒸馏法富集纯化葵花籽油中亚油酸的工艺,在蒸馏温度 170 °C、真空度 0.1 kPa、刮膜转速 160 r/min 条件下,亚油酸含量由 62.7% 提高到 82.8%。杨增松^[27]以玫瑰果油为原料,与氨水按特定比例混合后,在强碱(氢氧化钠、氢氧化钾、乙醇钾、乙醇钠)催化下发生皂化反应,生成亚油酸的铵盐,向铵盐中加入抗氧化剂(迷迭香提取物、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚),在 80 °C 和 -0.05 MPa 条件下进行减压蒸馏,铵盐分解后得到粗亚油酸,再经分子蒸馏后得到较高纯度的亚油酸。尽管分子蒸馏技术已被广泛应用于亚油酸的分离纯化,但其分离体系要求达到很高的真空度,对设备的密封性和真空度要求都很高,设备投资大,能耗较高;脂肪酸主要以甘油三酯形式广泛分布于天然动植物油脂中,而以分子蒸馏为分离设备,必须与常规

的甘油三酯皂化水解的前处理技术结合,才能获取原料进行提纯。

4 脂肪酶酶解法

油脂的主要成分是甘油三酯,而脂肪酶是一种特殊的酯键水解酶,可作用于甘油三酯的酯键,使甘油三酯水解为甘油二酯、甘油一酯、甘油和脂肪酸。因此,利用专一性的脂肪酶对油脂进行水解可得到纯度较高的亚油酸。甘争艳等^[28]采用单因素法优化根霉脂肪酶水解红花籽油富集亚油酸的反应条件,发现在根霉脂肪酶用量为红花籽油质量的2%、水解温度30℃及K₂HPO₄/KH₂PO₄缓冲溶液pH 6.0条件下,红花籽油水解率为66.5%,水解产物中亚油酸的含量高达96.2%。Pongket等^[29]通过皱褶假丝酵母脂肪酶(*Candida rugosa* lipase)催化水解葵花籽油,在缓冲液与油脂质量比4:1、酶用量750.28 U/g、pH 6.7条件下,葵花籽油的水解率达76.07%,再结合尿素包合法对酶水解得到的混合脂肪酸进行纯化,得到的亚油酸纯度达70%。脂肪酶酶解法反应条件温和,产品质量稳定,但反应环境复杂,反应方向难以控制,常需与其他分离方法配合使用。

5 溶剂冷冻结晶法

溶剂冷冻结晶法是利用不同脂肪酸或脂肪酸盐在一定温度下在有机溶剂中溶解度的不同来实现混合脂肪酸的分离纯化。一般来说,脂肪酸在有机溶剂中的溶解度随不饱和度的增加而增加;顺式的不饱和脂肪酸比反式的不饱和脂肪酸有较大的溶解度;脂肪酸碳链越短,其溶解度越大;异构脂肪酸较正构脂肪酸的溶解度大;而这种溶解度的差异随着温度的降低表现得更为显著。因此,按照上述规律,可以用有机溶剂溶解混合脂肪酸后,在一定温度下进行结晶,实现混合脂肪酸的分离。通过对溶剂种类、结晶温度和溶剂比的调整,可得到不同纯度的脂肪酸。侯雯雯等^[30]采用溶剂冷冻结晶法纯化混合脂肪酸,在以丙酮为溶剂,混合脂肪酸与溶剂的体积比为1:1,结晶温度梯度为0、-25、-35℃,每个温度下冷冻6 h条件下,可将亚油酸的含量从50.58%提高到85.33%。付友兴^[31]发明了一种从山桐子原油中纯化亚油酸的方法,即:山桐子原油通过醋酸纤维滤膜脱胶后,脱胶油在惰性气氛中以氢氧化钾为催化剂发生皂化反应并经酸化、水洗后得到混合脂肪酸;混合脂肪酸在4℃时进行预冷冻后抽滤,滤饼加入甲醇后,在0、-5、-10、-20、-30、-40℃下

分别冷冻0.5~1.5 h后,获得的亚油酸纯度达90%以上。溶剂冷冻结晶法投资少、工艺简单,但低温设备要求高、操作困难、需要大量有机溶剂,且溶剂有残留、收率低,另外由于脂肪酸之间存在互溶现象,处理后的脂肪酸纯度不高。溶剂冷冻结晶法可作为富集多不饱和脂肪酸的预处理手段。

6 高速逆流色谱法

高速逆流色谱法是基于螺旋管中彼此不相溶的两相溶剂在离心力场中产生单向性流体动力学平衡的现象,使两种彼此不混溶的溶剂体系在高速旋转的螺旋管中单向分布,留下其中一相作为固定相,载有样品的流动相通过恒流泵输送穿过固定相,两相溶剂在螺旋管中实现高速的接触、混合和传递,基于物质各成分在两相间分配系数的差异,导致其在管内的移动速度不同,从而实现样品分离。由于高速逆流色谱法的固定相和流动相全部由液体组成,不需要固体支撑体,没有不可逆吸附,物质的分离主要是根据样品在两相中分配系数的不同而实现,具有样品无损失、无污染、高效、快速和大量制备的优点。近年来,高速逆流色谱法已被广泛应用于多不饱和脂肪酸的纯化^[32]。Cao等^[33]对超临界CO₂萃取的葡萄籽油进行皂化水解和酸化处理,得到混合脂肪酸;再以正庚烷-乙腈-乙酸-甲醇(体积比4:5:1:1)为溶剂体系,轻相为固定相,重相为流动相,流动相流速为2 mL/min,配置蒸发光散射检测器,运用高速逆流色谱法对混合脂肪酸中的亚油酸进行分离,得到的亚油酸纯度高达99%。赵先花^[34]以正庚烷-乙酸乙酯-甲醇-水(体积比8.5:1:8.5:1)为溶剂体系,选取轻相为固定相,重相为流动相,流动相流速2 mL/min,螺旋管的转速800 r/min,配置紫外检测器,紫外吸收波长254 nm,利用高速逆流色谱法对文冠果油混合脂肪酸中的亚油酸进行分离纯化,经高效液相色谱检测,分离得到的亚油酸纯度高达93.92%。张弛松等^[35]利用超临界流体萃取的山桐子油,通过氢氧化钾皂化和盐酸酸化制备混合脂肪酸,混合脂肪酸与3%的盐酸乙醇溶液反应并用石油醚萃取得脂肪酸乙酯;脂肪酸乙酯经尿素包合后,滤液经10%盐酸酸化处理后得到亚油酸和 α -亚麻酸粗品;将该粗品置于硅胶柱顶端,以丙酮-石油醚(体积比85:15)为洗脱剂,在3 mL/min的流速条件下进行洗脱,得到较高纯度的亚油酸和 α -亚麻酸的洗脱液;再以乙酸乙酯-正丁醇-乙醇-水(体积比1:1:0.2:2)为溶剂体系,选取轻相

为固定相,重相为流动相,螺旋管转速为 800 r/min,流动相流速为 2.8 mL/min,分离温度为 46 °C,分离得到的成品中亚油酸纯度为 99%。

根据等效链长(ECL)规则,在对相同或相近的等效链长的脂肪酸进行洗脱时,可能会发生共流出现象,使分离度变差;而 pH 区带精制逆流色谱是从普通逆流色谱分离过程发展而来的一种适用于有机酸(碱)化合物分离的制备色谱,其分离原理主要是基于分离物质酸性解离常数(pKa)和疏水性的差异进行分离^[36]。因此,该方法可以克服等效链长对脂肪酸分离的影响,同时该方法还具有进样量大(同等仪器条件下,其进样量是普通逆流色谱法的 10 倍)、分离纯化后所得物质纯度高、分离时间短等优点。Englert 等^[37]已成功运用 pH 区带精制逆流色谱法从 500 mg 葵花籽油混合脂肪酸中分离出 194.2 mg 纯度为 95% 的亚油酸,该方法展现出很大的分离优势。

高速逆流色谱法需反复多次测定待分离组分在不同溶剂体系上下相间的分配系数,才能筛选出最优的溶剂体系,溶剂耗费量大;且其分离螺旋管的理论塔板数少,分离度较差;其制备能力有限,虽已实现了上百毫克级亚油酸的分离制备,但尚不具备克级甚至千克级的制备能力,因此该方法目前仍停留在实验室研究阶段,尚未放大应用到工业化生产。在实际应用过程中,该方法常与其他分离富集方法复合使用,以达到理想的分离效果^[32, 38]。

7 耦合法

单一的分纯化方法往往只能对混合脂肪酸中的亚油酸起到富集作用,获得的亚油酸纯度不高;而在实际的亚油酸分离纯化生产过程中,大多将两种或多种分离纯化方法耦合联用以提高亚油酸的纯度。

妥尔油作为以富含高树脂的松柏科植物为原料的造纸工业生产中的副产物,含有大量的高附加值脂肪酸。根据妥尔油中主要脂肪酸的沸程,确定减压蒸馏的温度范围,可将脂肪酸从妥尔油中分离出来,但难以将沸点相近的不饱和脂肪酸分离出来;而尿素包合法则可按不饱和度差异分离脂肪酸,去除混合脂肪酸中的饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸,但对于双键数相近的多不饱和脂肪酸则无法有效分离;再利用多不饱和脂肪酸之间凝固点的差异,采用溶剂冷冻结晶法分离出高纯度的亚油酸。3 种方法相互取长补短,可达到理想的分离效果。Islam

等^[39]以妥尔油为原料,先用 1% 的 NaCl 溶液对其进行预处理后,再在真空度为 1.33 kPa,蒸馏温度范围在 130 ~ 265 °C 条件下收集妥尔油中的粗脂肪酸,得率为 48%。粗脂肪酸在 60 °C 下溶于 4% 的尿素乙醇溶液中,置于室温下进行包合,除去包合物的滤液经减压蒸馏后得到粗不饱和脂肪酸,得率为 62.5%。将粗不饱和脂肪酸按 1:9 的比例溶于丙酮中,采用溶剂冷冻结晶法进一步纯化,发现冷冻温度在 -7 ~ -15 °C 之间纯化产物中亚油酸的纯度高达 95.2%,产率为 26%。溶剂冷冻结晶法利用低温时脂肪酸在有机溶剂中溶解度的差异,使饱和脂肪酸析出,不饱和脂肪酸留在溶液中,实现预分离;再利用尿素包合法将单不饱和脂肪酸形成包合物,而多不饱和脂肪酸则富集在溶液中。王晓琴等^[40]将茶叶籽油皂化、酸化后得到混合脂肪酸,该混合脂肪酸加入 1.5 倍无水乙醇溶解后,在 7 °C 条件下进行溶剂冷冻结晶预富集,获得粗不饱和脂肪酸;该粗不饱和脂肪酸在尿素与 95% 乙醇的质量体积比 1:3、尿素与混合脂肪酸质量比 4:1、包合温度 -4 °C、包合时间 12 h 的条件下进行包合富集,获取的亚油酸纯度为 92.77%,得率为 49.71%。Patil 等^[41]将鸡内脏油经皂化水解处理后获取混合脂肪酸,该混合脂肪酸加入 7.3 倍丙酮溶解后,置于 -10 °C 冰箱中进行 10 h 的溶剂冷冻结晶,获得粗不饱和脂肪酸;粗不饱和脂肪酸在尿素与混合脂肪酸质量比 4:1、95% 乙醇与尿素体积质量比 2.5:1、包合温度 5 °C、包合时间 18 h 条件下进行包合富集,获取的亚油酸纯度为 82.1%,得率为 32.3%。尽管尿素包合法可将混合脂肪酸中的饱和及单不饱和脂肪酸除去,获得较为纯净的多不饱和脂肪酸,但对两个或两个以上双键的脂肪酸分离度较差,致使分离得到的亚油酸含有少量杂质,如 α -亚麻酸、 γ -亚麻酸等;可再利用不饱和脂肪酸之间沸点的差异,采用分子蒸馏技术进一步纯化。孟德旺^[42]采用尿素包合法对棉籽的乙醇-液化丙烷(体积比 1:5)提取液中的不饱和脂肪酸进行包合,包合所用的尿素乙醇溶液质量浓度 10 g/L、包合温度 -4 °C、包合时间 8 h;将尿素包合混合物过滤分离,并用石油醚洗涤包合物结晶合并得到滤液;向滤液中加入石醚和稀氢氧化钠溶液,得到粗亚油酸;粗亚油酸再经分子蒸馏纯化,所得亚油酸的收率为 90%,纯度为 95.1%。由于油酸与亚油酸相互混溶,溶剂冷冻结晶法对二者没有明显的分离度。可先利用溶剂冷冻结晶法将混合脂肪酸中凝

固点较高的饱和脂肪酸除去,得到不饱和脂肪酸,再将不饱和脂肪酸转化为金属盐,根据低温下不饱和脂肪酸金属盐溶解度的差异,实现油酸与亚油酸的分离,最后再经分子蒸馏除去亚油酸中沸点不同的杂质,获得高纯度的亚油酸。彭永健等^[43]以红花籽油为原料,经皂化水解后得到混合脂肪酸,将混合脂肪酸缓慢降温至0℃,静置结晶2 h,滤除饱和脂肪酸成分;将所得不饱和脂肪酸加入到硫酸镁的丙酮水溶液中(脂肪酸与硫酸镁的摩尔比为1:2),置于-10℃冰箱24 h后,所得滤液经减压回收丙酮后,得到粗亚油酸;粗亚油酸再经分子蒸馏精制后,所得亚油酸纯度可达96%。

8 结束语

亚油酸及其衍生物因其独特的药理活性和保健功能,被广泛用于营养添加剂、洗护用品添加剂及医药卫生等领域。广阔的市场需求和高纯度的产品要求给亚油酸的分离纯化带来了巨大的挑战。

不同的亚油酸分离纯化方法具有各自的优势和适用范围,需要根据分离纯度的要求,结合分离时间和成本,综合选择分离方法。但单一分离纯化方法因其局限性,难以获取高纯度的亚油酸,两种或多种方法相互耦合则可实现优势互补,达到理想的分离效果。目前实际生产过程中使用较多的尿素包合法,因其产生固废较多,且包合过程中会生成致癌副产物氨基甲酸甲酯和氨基甲酸乙酯,导致该技术发展面临瓶颈;值得关注的是淀粉、三聚氰胺等环境友好型化合物已在实验中成功用于亚油酸的包合提纯,可作为尿素的替代品,工业化应用前景广阔;而pH区带精制逆流色谱法已成功用于亚麻酸的分离,具有上样量大、分离效率高的优势,但目前此项技术尚未大规模应用于亚油酸的分离纯化中,可加大pH区带精制逆流色谱法的研究力度。

参考文献:

[1] 王兴国,金青哲. 油脂化学[M]. 北京:科学出版社,2012.

[2] MARANGONI F, AGOSTONI C, BORGHI C, et al. Dietary linoleic acid and human health: focus on cardiovascular and cardiometabolic effects[J]. *Atherosclerosis*, 2020, 292:90-98.

[3] YOON S Y, AHN D, HANG J Y, et al. Linoleic acid exerts antidiabetic effects by inhibiting protein tyrosine phosphatases associated with insulin resistance [J/OL]. *J Funct Foods*, 2021, 83: 104532 [2021-07-01]. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2021.104532>.

[4] INNES J K, CALDER P C. *Omega-6 fatty acids and*

inflammation [J]. *Prostag Leukotr Ess*, 2018, 132: 41-48.

[5] TAN B, GRIJPMAN D W, NABUURS T, et al. Crosslinkable surfactants based on linoleic acid - functionalized block copolymers of ethylene oxide and ϵ -caprolactone for the preparation of stable PMMA latices[J]. *Polymer*, 2005, 46(4): 1347-1357.

[6] 金青哲. 功能性脂质[M]. 北京:中国轻工业出版社,2013.

[7] 姚静雯. 不饱和脂肪酸的分离纯化[D]. 杭州:浙江工业大学,2019.

[8] 孙瑞贞,马丽,赵振午,等. 尿素包合纯化小米糠油中亚油酸方法的研究[J]. *食品科技*, 2013, 38: 252-255,260.

[9] 马宇霞,董娟. 尿素包合法纯化葡萄籽油中亚油酸的研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(7): 53-55.

[10] 黄兵兵. 茶叶籽油脂肪酸组成分析及其主要不饱和脂肪酸分离及转化研究[D]. 福建 厦门:华侨大学,2015.

[11] 郭剑霞,张谨华,潘玉峰,等. 华山松籽油亚油酸的富集纯化及降血脂活性研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(11):131-136.

[12] 戚登斐,张润光,韩海涛,等. 核桃油中亚油酸分离纯化技术研究及其降血脂功能评价[J]. *中国油脂*, 2019, 44(2):104-108.

[13] 陈丽敏. 山核桃亚油酸分离及其亚油酸制备技术研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2013.

[14] 胡力,王芳梅,王伟,等. 新疆打瓜籽油中亚油酸的尿素包合纯化工艺研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(9): 62-66.

[15] 夏秋敏,邓红,严勃,等. 尿素包合法分离文冠果种仁油中亚油酸的工艺研究[J]. *农产品加工:学刊*, 2011(9): 21-25.

[16] 田小红. 新疆棉副产品的提取分析研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2012.

[17] LYU H, CHEN S S, XU X L, et al. Isolation of linoleic acid from *Sambucus williamsii* seed oil extracted by high pressure fluid and its antioxidant, antiglycemic, hypolipidemic activities[J]. *Int J Food Eng*, 2015, 11(3): 383-391.

[18] 李毅丽. 高纯度玉米亚油酸制备技术的研究[D]. 长春:吉林农业大学,2011.

[19] VÁZQUEZ L, PRADOS I M, REGLERO G, et al. Identification and quantification of ethyl carbamate occurring in urea complexation processes commonly utilized for polyunsaturated fatty acid concentration [J]. *Food Chem*, 2017, 229:28-34.

[20] 牛之瑞,王振宇,冯雷,等. 红松仁油中多不饱和脂肪酸纯化工艺研究[J]. *粮油加工*, 2010(10): 16-18.

- [21] 成琪, 吕世明, 李昭华, 等. 硝酸银硅胶柱层析分离血浆不饱和脂肪酸[J]. 中国生物工程杂志, 2012, 32(1): 42-48.
- [22] 王昌禄, 吴志建, 郭剑霞, 等. 银化硅胶柱层析提取红花籽油中亚油酸的方法: CN101921186A [P]. 2010-12-22.
- [23] 郭剑霞, 张谨华, 潘玉峰. 硝酸银-硅胶柱层析法分离纯化华山松籽油亚油酸[J]. 食品工业, 2020, 41(9): 226-231.
- [24] 郭剑霞, 王昌禄, 吴志建, 等. 分子蒸馏富集华山松籽油中亚油酸的研究[J]. 中国油脂, 2011, 36(4): 40-43.
- [25] 马楠, 曹静洁, 李蕾, 等. 分子蒸馏法富集核桃油多不饱和脂肪酸技术研究[J]. 食品工业, 2015, 36(4): 110-113.
- [26] 吴琼, 邹险峰, 陈丽娜, 等. 分子蒸馏法富集葵花油中的亚油酸[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(10): 28-30.
- [27] 杨增松. 一种利用玫瑰果油制备亚油酸的方法及亚油酸的应用: CN110257175A [P]. 2019-09-20.
- [28] 甘争艳, 付青存, 贾殿赠. 根霉脂肪酶选择性水解红花油富集亚油酸[J]. 工业催化, 2016, 24: 75-77.
- [29] PONGKET U, PIYATHEERAWONG W, THAPPHASA-RAPHONG S, et al. Enzymatic preparation of linoleic acid from sunflower oil: an experimental design approach [J]. Biotechnol Biotech Eq, 2015, 29(5): 926-934.
- [30] 侯雯雯, 刘世川, 杨东元, 等. 冷冻溶剂结晶法分离纯化混合脂肪酸中的亚油酸[J]. 中国油脂, 2011, 36(10): 54-56.
- [31] 付友兴. 一种从山桐子毛油中提取亚油酸的方法: CN105837430A [P]. 2016-08-10.
- [32] 荣辉, 吴兵兵, 杨贤庆, 等. 高速逆流色谱分离纯化脂肪酸的研究进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38: 319-323.
- [33] CAO X L, ITO Y. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography [J]. J Chromatogr A, 2003, 1021(1): 117-124.
- [34] 赵先花. 文冠果油的提取与组分分析 [D]. 长春: 长春工业大学, 2013.
- [35] 张驰松, 张玉林, 狄飞达, 等. 从山桐子籽油中联产制备亚油酸和 α -亚麻酸的方法: CN111635308A [P]. 2020-09-08.
- [36] 步知思, 吕力琼, 鲁梦霞, 等. pH 区带逆流色谱应用与相关理论研究进展[J]. 药物分析杂志, 2018, 38: 927-934.
- [37] ENGLERT M, VETTER W. Overcoming the equivalent-chain-length rule with pH-zone-refining countercurrent chromatography for the preparative separation of fatty acids [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(18): 5503-5511.
- [38] 程瑾, 李澜鹏, 罗中, 等. 脂肪酸分离技术研究进展[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 49-53.
- [39] ISLAM M S, CHRISTOPHER L P, ALAM M N. Separation and purification of ω -6 linoleic acid from crude tall oil [J/OL]. Separations, 2020, 7(1): 9 [2021-07-01]. <https://doi.org/10.3390/separations7010009>.
- [40] 王晓琴, 黄兵兵, 黄东方. 一种茶叶籽油中油酸和亚油酸的分离方法: CN105316107A [P]. 2016-02-10.
- [41] PATIL D, NAG A. Production of PUFA concentrates from poultry and fish processing waste [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(4): 589-593.
- [42] 孟德旺. 一种从棉籽中提取亚油酸的方法: CN107793311A [P]. 2018-03-13.
- [43] 彭永健, 许新德, 邵斌, 等. 一种以植物油为原料纯化制备高含量亚油酸的方法: CN106590939B [P]. 2019-09-10.

欢迎订阅2023年度《中国油脂》
欢迎在《中国油脂》刊登广告