

鸦胆子油的乙酯化工艺研究

仲晗实¹, 康宇¹, 刘元法¹, 杨兆琪^{1,2}

(1. 江南大学食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122; 2. 江南大学药学院, 江苏无锡 214122)

摘要:以鸦胆子油为原料, 无水乙醇为反应物与溶剂, 对鸦胆子油的乙酯化工艺进行研究。通过单因素实验与正交实验, 确定鸦胆子油乙酯化反应的最优条件为: 选择甲醇钠为催化剂, 催化剂用量 0.6% (以鸦胆子油质量计), 醇油摩尔比 6:1, 反应温度 75 °C, 反应时间 2 h。在最优工艺条件下, 鸦胆子油脂肪酸乙酯得率为 92.38%。

关键词:鸦胆子油; 乙酯化; 脂肪酸; 乙酯得率

中图分类号: TS225.1; TQ645.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)09-0112-04

Ethyl esterification of *Brucea javanica* oil

ZHONG Hanshi¹, KANG Yu¹, LIU Yuanfa¹, YANG Zhaoqi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. School of Pharmaceutical Sciences, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: With *Brucea javanica* oil as raw material, anhydrous ethanol as reactant and solvent, the ethyl esterification of *Brucea javanica* oil was studied. The optimal conditions of the ethyl esterification of *Brucea javanica* oil were obtained by single factor experiment and orthogonal experiment as follows: with sodium methoxide as catalyst, catalyst dosage 0.6% (based on the mass of *Brucea javanica* oil), molar ratio of anhydrous ethanol to *Brucea javanica* oil 6:1, reaction temperature 75 °C and reaction time 2 h. Under these conditions, the yield of fatty acid ethyl ester of *Brucea javanica* oil was 92.38%.

Key words: *Brucea javanica* oil; ethyl esterification; fatty acid; yield of ethyl ester

鸦胆子 (*Brucea javanica*) 是一种常绿苦木科鸦胆子属植物的干燥成熟果实, 别名老鸦胆或鸦蛋子, 始载于《本草纲目拾遗》, 多产于福建、广东、广西等省。鸦胆子味苦、性寒, 是一味中药^[1-2]。

国内外研究证实, 鸦胆子内含有的主要化合物成分为不饱和脂肪酸、苦木内酯及三萜类化合物。其中鸦胆子苦醇、鸦胆子丁等均已被证实具有抗癌活性。鸦胆子油是以鸦胆子果实为原料, 通过压榨法、溶剂法提取得到的, 约占鸦胆子果实质量的 56.23%。鸦胆子油主要由不饱和脂肪酸组成, 其中

油酸、亚油酸是其脂肪酸的主要组成成分, 除此以外还含有少量三萜类化合物^[3]。

脂肪酸乙酯化生产主要有 3 种方式: 碱法催化、酶法催化与酸法催化^[4]。其中, 在酶法催化中, 由于酶种类有限且成本较高, 因此难以规模化生产^[5-6]。酸法催化与碱法催化都可使甘油三酯乙酯化, 区别主要在于催化速率不同。对于酸值较高的甘油酯, 碱法催化易与游离脂肪酸产生皂化反应, 降低了反应得率, 因此选择酸法催化更有优势; 对于酸值较低的甘油酯, 碱法催化更加有效, 除此之外, 碱法催化还具有催化时间短、产品色泽浅等优点^[7-8]。目前, 国内对乙酯化的研究多运用于鱼油^[9], 而对鸦胆子油乙酯化工艺的研究较少。

目前, 国内对鸦胆子油的研究多集中于对其乳液的研究, 而乳液作为热不稳定体系, 在受热、冷冻及长期贮藏的过程都可能引起破裂, 导致鸦胆子油吸收率降低, 因此极大程度地限制了鸦胆子油在临床医疗中的使用, 而通过乙酯化处理的鸦胆子油更易

收稿日期: 2017-12-28; 修回日期: 2018-05-26

基金项目: 江苏省“六大人才高峰计划”(2015-swyy-007); 江苏省“博士集聚计划(境外世界名校创新类)”计划

作者简介: 仲晗实(1993), 男, 在读硕士, 研究方向为功能性油脂 (E-mail) 981892423@qq.com。

通信作者: 杨兆琪, 副教授 (E-mail) zhaoqiyang@jiangnan.edu.cn。

于人体吸收,并且便于包装与运输。除此以外,乙酯化有效降低了鸭胆子油的沸点,便于对鸭胆子油中不同成分的脂肪酸进行分离纯化。本研究旨在以鸭胆子油为原料,通过研究不同催化剂种类、催化剂用量、反应温度、反应时间、醇(无水乙醇)油(鸭胆子油)摩尔比等条件对乙酯化反应的影响,提高产品得率,为开发鸭胆子油衍生品以及相关产品提供工艺支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

鸭胆子油,由江西省吉水县康明药业有限公司提供。无水乙醇、95%乙醇、无水硫酸钠、氯化钠均为分析纯,由国药试剂公司提供。

DF-101S 集热式磁力加热搅拌器;ME204E 电子天平;电热恒温水浴锅;RE-3000 型旋转蒸发仪;Shimadzu GC-2014 气相色谱仪,日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 鸭胆子油理化性质的测定

酸值:参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;水分及挥发物含量:参照 GB/T 5528—2008《动植物油脂 水分及挥发物含量测定》;碘值:参照 GB/T 5532—2008《动植物油脂 碘值的测定》;过氧化值:参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;相对密度:参照 GB/T 5518—2008《粮油检验 粮食、油料 相对密度的测定》。

1.2.2 鸭胆子油脂肪酸组成测定

参照文献[10-11]采用气相色谱法测定鸭胆子油中脂肪酸组成。

气相色谱分析条件:Shimadzu GC-2014 气相色谱仪,Shimadzu CR-6A 数据处理仪,氢火焰离子

化检测器,EC-100 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm),柱温 200 °C,进样口温度 230 °C,检测器温度 230 °C,载气压力 50 kPa,空气压力 50 kPa,氢气压力 60 kPa。

根据各脂肪酸标样的保留时间与鸭胆子油甲酯化样品比较,确定脂肪酸的组成,同时根据峰面积归一化法计算各脂肪酸的相对含量。

1.2.3 鸭胆子油脂肪酸乙酯的制备

取一定质量(W_1)的鸭胆子油于三口烧瓶中,通入氮气对鸭胆子油进行保护,将烧瓶置于恒温水浴锅中加热至反应温度,按一定的比例向三口烧瓶中加入催化剂与无水乙醇,控制水浴温度并加热回流。由于鸭胆子油中存在少量游离脂肪酸,与碱性催化剂接触后易发生皂化反应,因此在反应结束后,将反应液趁热用饱和食盐水洗涤多次,抬高反应界面并使反应液破乳,分离乙酯产物与皂化产物,静置待反应液分层。分层后,反应液下层主要由不皂化物、甘油、催化剂等组成,上层主要由粗脂肪酸乙酯以及过量无水乙醇组成。

向上层反应液中加入适量的石油醚(60~90 °C),利用旋转蒸发仪将过量无水乙醇与石油醚回收,接着加入无水硫酸钠。减压过滤除去硫酸钠晶体并得到鸭胆子油脂肪酸乙酯产品,称量质量为 W_2 。按下式计算鸭胆子油脂肪酸乙酯得率。

$$\text{乙酯得率} = W_2/W_1 \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 鸭胆子油基本性质(见表1)

由表1可知,鸭胆子油的酸值较低,适宜碱法催化进行乙酯化。

表1 鸭胆子油的基本性质

酸值(KOH)/(mg/g)	碘值(I)/(g/100 g)	过氧化值/(g/100 g)	水分及挥发物含量/%	相对密度
1.15	96.44	1.91	5.42	0.92

2.2 鸭胆子油脂肪酸组成(见表2)

表2 鸭胆子油的脂肪酸组成

脂肪酸	含量/%
棕榈酸	9.01
硬脂酸	7.55
油酸	59.78
亚油酸	20.65
花生酸	3.01

由表2可知,鸭胆子油的脂肪酸主要由油酸和亚油酸组成,含量分别为59.78%和20.65%。

2.3 催化剂种类的选择

在反应时间1.5 h、反应温度75 °C、醇油摩尔比

7:1的条件下,考察KOH、NaOH、甲醇钠3种催化剂对鸭胆子油乙酯化反应的影响,结果见图1。

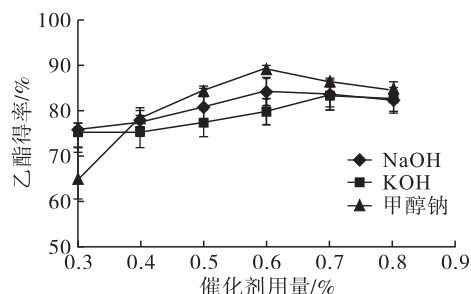


图1 催化剂种类对乙酯得率的影响

从图1可以看出,乙酯得率随着催化剂用量的

增加而增加。当催化剂用量为 0.3% 时, NaOH 和 KOH 的催化效率远高于甲醇钠, 当催化剂用量为 0.4% ~ 0.8% 时, 甲醇钠催化效率大于 NaOH 和 KOH。综合考虑, 选择甲醇钠作为乙酯化催化剂。

2.4 单因素实验

2.4.1 催化剂用量对酯化效果的影响

在反应温度 75 °C、反应时间 1.5 h、醇油摩尔比 7:1 的条件下, 考察催化剂甲醇钠用量对鸦胆子油乙酯化反应的影响, 结果见图 2。

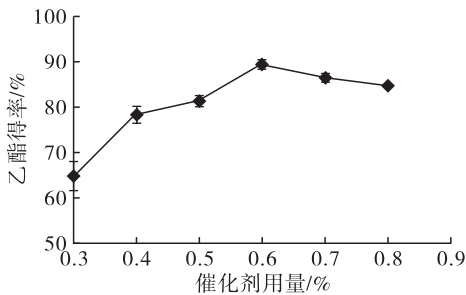


图 2 催化剂用量对乙酯得率的影响

从图 2 可以看出, 乙酯得率随着催化剂用量的增加而增加, 当催化剂用量增加到 0.6% 时, 乙酯得率最高, 为 88.87%; 但随着催化剂用量的进一步增加, 乙酯得率出现下降趋势, 这是因为甲醇钠作为催化剂时, 随着浓度提高, 导致不饱和脂肪酸发生皂化反应, 且皂化产物起到乳化剂作用, 使反应体系形成乳液不易分离^[12], 从而对后续实验产生影响。因此, 选择催化剂用量为 0.6%。

2.4.2 反应温度对酯化效果的影响

在反应时间 1.5 h、醇油摩尔比 7:1、催化剂甲醇钠用量 0.6% 的条件下, 考察不同反应温度对鸦胆子油乙酯化反应的影响, 结果见图 3。

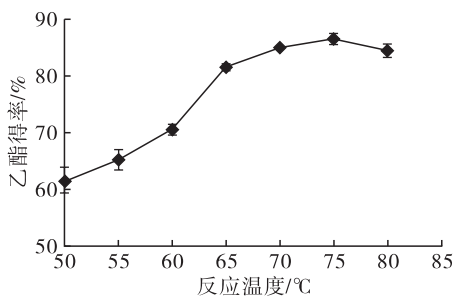


图 3 反应温度对乙酯得率的影响

从图 3 可以看出, 反应温度的升高提高了乙酯得率, 这说明乙酯化属于吸热反应^[13]。由于乙醇沸点为 78 °C, 当反应温度达到 80 °C 时, 乙醇沸腾气化, 导致体系中乙醇浓度下降^[14], 当反应温度为 70 ~ 78 °C 时, 乙醇呈气液两相状态, 有利于物料充分混合^[15], 从而提高乙酯得率, 除此以外高温也会导致鸦胆子油加速氧化。综上, 选择反应温度

为 75 °C。

2.4.3 醇油摩尔比对酯化效果的影响

在反应温度 75 °C、反应时间 1.5 h、催化剂甲醇钠用量 0.6% 的条件下, 考察不同醇油摩尔比对鸦胆子油乙酯化反应的影响, 结果见图 4。

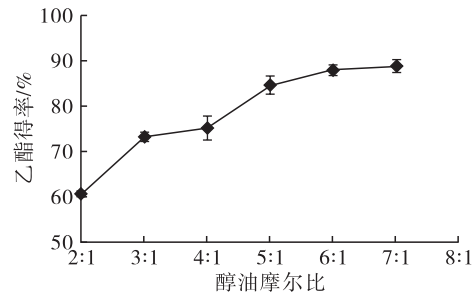


图 4 醇油摩尔比对乙酯得率的影响

从图 4 可以看出, 随着无水乙醇用量的增加乙酯得率也相应增加, 而当醇油摩尔比大于 6:1 后, 乙酯得率趋于平衡。这主要是由于无水乙醇用量的增加可以促进反应的进行, 进而增加乙酯得率^[16]。当醇油摩尔比达到 7:1 时, 此时乙醇用量过量导致反应达到平衡, 继续增加无水乙醇用量, 不会明显增加乙酯得率。因此, 选择醇油摩尔比为 6:1。

2.4.4 反应时间对酯化效果的影响

在反应温度 75 °C、催化剂甲醇钠用量 0.6%、醇油摩尔比 7:1 的条件下, 考察不同反应时间对鸦胆子油乙酯化反应的影响, 结果见图 5。

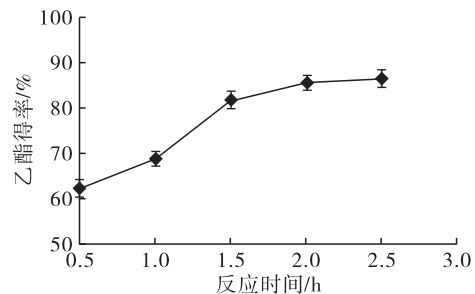


图 5 反应时间对乙酯得率的影响

从图 5 可以看出, 反应时间的延长提高了乙酯得率。这主要是因为随着反应时间的延长, 鸦胆子油乙酯化反应更加充分。当反应时间从 0.5 h 延长到 2 h 的过程中, 鸦胆子油乙酯化速率加快。当反应时间延长到 2.5 h, 鸦胆子油乙酯化已达到反应平衡, 所以乙酯得率变化不大, 此时延长反应时间只能增加反应的能耗和时耗。综合以上因素, 选择反应时间为 2 h。

2.5 正交实验

在单因素实验的基础上, 以甲醇钠为催化剂, 对反应时间、反应温度、醇油摩尔比、催化剂用量 4 个影响因素进行正交实验, 以优化鸦胆子油乙酯化的

工艺。正交实验因素与水平见表3,正交实验设计与结果见表4。

表3 正交实验因素与水平

水平	A 反应温度/℃	B 催化剂用量/%	C 醇油摩尔比	D 反应时间/h
1	70	0.5	4:1	1.0
2	75	0.6	5:1	1.5
3	80	0.7	6:1	2.0

表4 正交实验设计与结果

实验号	A	B	C	D	乙酯得率/%
1	1	1	1	1	67.10
2	1	3	2	2	82.79
3	1	2	3	3	88.59
4	2	1	2	3	84.91
5	2	3	3	1	86.28
6	2	2	1	2	73.15
7	3	3	1	3	70.56
8	3	1	3	2	85.58
9	3	2	2	1	82.29
k_1	79.49	79.20	70.27	78.56	
k_2	81.45	81.34	83.33	80.51	
k_3	79.48	79.88	86.82	81.35	
R	1.97	2.14	16.55	2.79	

从表4可以看出,4个不同因素对鸭胆子油乙酯化的影响大小顺序为醇油摩尔比>反应时间>催化剂用量>反应温度。鸭胆子油乙酯化最优工艺组合为 $A_2B_2C_3D_3$,即反应温度75℃、催化剂用量0.6%、醇油摩尔比6:1、反应时间2h。以最优工艺条件进行验证实验,乙酯得率为92.38%,高于任何一组单因素实验和正交实验结果。

3 结论

本实验在单因素实验的基础上结合正交实验,确定了最优的鸭胆子油乙酯化工艺条件为:反应温度75℃,醇油摩尔比6:1,以甲醇钠为催化剂,催化剂用量0.6%(以鸭胆子油质量计),反应时间2h。在最优工艺条件下,乙酯得率为92.38%。

参考文献:

[1] 马青松,庞玉新,杨全,等. 鸭胆子的药理作用和抗肿瘤机制研究进展[J]. 贵州农业科学, 2015, 43(2): 137-140.

[2] 马杰津. 抗癌药物鸭胆子的研究进展[J]. 医学文选, 2001, 20(3):378-379.

[3] 欧阳辉桂. 鸭胆子有效部位的提取、分离纯化及其抗肿瘤活性研究[D]. 南昌:南昌大学, 2010.

[4] 刘润哲,毕艳兰,杨国龙,等. 红花籽油醇解法制备脂肪酸乙酯[J]. 中国油脂, 2009, 34(1):50-53.

[5] 慕鸿雁,裘爱泳,赵梅,等. 华山松籽油脂肪酸乙酯化工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2008(6):17-19.

[6] 许慧,陈昊,李佳栋,等. 大豆油脂脱臭馏出物乙酯化工艺[J]. 食品科学, 2012, 33(24):77-81.

[7] FURUATA S, MATSUHASHI H, ARATA K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure [J]. Catal Commun, 2004, 5(12): 721-723.

[8] DENG L, XU X B, HARALDSSON G G, et al. Enzymatic production of alkyl esters through alcoholysis: a critical evaluation of lipases and alcohols[J]. J Am Oil Chem Soc, 2005, 82: 341-347.

[9] 徐水祥,周淡宜,徐飞鹤,等. 甲鱼油中多不饱和脂肪酸的提取与纯化研究[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 118-120.

[10] ALCANTARA R, AMORES J, CANOIRA L, et al. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow [J]. Biomass Bioenerg, 2000, 18(6): 515-527.

[11] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等. 棉籽油中脂肪酸不同的酯化方法与气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 90-92.

[12] 周凯琳,舒奕,陶莎,等. 火麻油乙酯化及其产物的分子蒸馏工艺研究[J]. 粮油食品科技, 2015(3): 26-31.

[13] 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.

[14] 余瑶盼,唐年初,赵晨伟,等. 石榴籽油脂肪酸乙酯化工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(10):31-33.

[15] 李琼,叶勇,刘华籍,等. 茶油不饱和脂肪酸乙酯化工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2014(1):39-41.

[16] 李泉,李润. 交酯化法制备鱼油多不饱和脂肪酸乙酯的研究[J]. 中国生化药物杂志, 1997(4):184-187.