

# 低温溶剂分提与分子蒸馏复合法富集 沙棘果油棕榈油酸的工艺研究

李 伟<sup>1</sup>, 李保国<sup>1</sup>, 周盛敏<sup>2</sup>, 姜元荣<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093; 2. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

**摘要:**以沙棘果油水解后的混合脂肪酸为原料, 在正己烷-丙酮(体积比 1:1)与粗制混合脂肪酸体积比 1:1、分提温度  $-5^{\circ}\text{C}$ 、分提时间 12 h 下采用低温溶剂分提法富集棕榈油酸, 再采用分子蒸馏法对低温分提混合脂肪酸进行富集, 以达到富集沙棘果油棕榈油酸的目的。通过单因素试验对分子蒸馏条件进行优化, 得到最佳的分子蒸馏工艺条件为真空度 5 Pa、蒸馏温度  $95^{\circ}\text{C}$ 、进料速度 1 mL/min、刮膜器转速 220 r/min。在最佳条件下进行二次分子蒸馏, 棕榈油酸含量从沙棘果油的 30.74% 提高到 72.56%, 轻相得率为 30.90%。进一步将产物进行低温溶剂分提后, 棕榈油酸含量可达 78.30%。

**关键词:**低温溶剂分提法; 分子蒸馏; 棕榈油酸; 沙棘果油

中图分类号: TQ645.6; O64

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)06-0088-04

## Enrichment of palmitoleic acid from seabuckthorn fruit oil by low temperature solvent fractionation and molecular distillation composite method

LI Wei<sup>1</sup>, LI Baoguo<sup>1</sup>, ZHOU Shengmin<sup>2</sup>, JIANG Yuanrong<sup>2</sup>

(1. School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Wilmar (Shanghai) Biotechnology R & D Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

**Abstract:** In order to enrich the palmitoleic acid from seabuckthorn fruit oil, with the mixed fatty acids obtained by the hydrolysis of seabuckthorn fruit oil as raw material, the palmitoleic acid was first enriched by the low temperature solvent fractionation method under the conditions of volume ratio of *n*-hexane-acetone (volume ratio 1:1) to mixed fatty acids 1:1, fractionation temperature  $-5^{\circ}\text{C}$  and fractionation time 12 h, then enriched by molecular distillation. The single factor experiment was used to optimize the molecular distillation conditions, and the optimal molecular distillation conditions were obtained as follows: vacuum 5 Pa, distillation temperature  $95^{\circ}\text{C}$ , feed rate 1 mL/min and wiper speed 220 r/min. Under these conditions, second molecular distillation was performed, and the content of palmitoleic acid increased from 30.74% in seabuckthorn fruit oil to 72.56%, and the yield of light phase was 30.90%. After further being treated by low temperature solvent fractionation of the product, the content of palmitoleic acid could reach 78.30%.

**Key words:** low temperature solvent fractionation; molecular distillation; palmitoleic acid; seabuckthorn fruit oil

收稿日期: 2019-11-02; 修回日期: 2020-02-14

基金项目: 上海市科技创新行动计划项目(19391904000); 上海市人才发展资金资助(2018126); 上海市青年科技启明星计划资助(19QB1400200)

作者简介: 李 伟(1995), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品科学与工程(E-mail) 1848313097@qq.com。

通信作者: 李保国, 教授, 博士生导师, 博士(E-mail) lbaoguo@126.com; 周盛敏, 高级工程师, 博士(E-mail) shengminzhou@126.com。

沙棘果油中含有丰富的棕榈油酸, 含量达到 30% 左右<sup>[1-2]</sup>。研究表明, 棕榈油酸在抗炎、抗癌以及治疗糖尿病、代谢综合征等方面具有明显的效果, 使得其在保健、食品等领域具有广阔的应用前景<sup>[3-5]</sup>。因此, 研究沙棘果油中棕榈油酸的纯化工

艺具有较高的应用价值。

饱和度不同的脂肪酸熔点存在明显差异。在低温条件下,具有较高熔点的长链饱和脂肪酸易结晶,长链多不饱和脂肪酸则保持液态,因此可以利用低温溶剂分提法分离两者的混合物<sup>[6]</sup>。低温溶剂分提法操作过程简单,使用的溶剂可回收利用,在低温环境下不饱和脂肪酸不易被氧化,适用于工业化生产<sup>[7]</sup>。

分子蒸馏是一种高效的液-液不平衡分离技术,依据物料组分中不同分子平均自由程的差异进行分离<sup>[8]</sup>。因其操作过程中所需真空度较高,温度较低,物料受热时间较短,不需要任何溶剂,因此更适用于高沸点、高热敏性、低挥发性物料的分选纯化,且能够保留物料原有属性<sup>[9-10]</sup>。

近年来研究者多采用尿素包合法、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法、分子蒸馏法和尿素包合-分子蒸馏复合法纯化沙棘果油中的棕榈油酸<sup>[2,11-12]</sup>。目前,对低温溶剂分提法富集沙棘果油中棕榈油酸的研究未见报道。本文结合低温溶剂分提法及分子蒸馏的优点,采用低温溶剂分提法富集沙棘果油棕榈油酸后采用分子蒸馏富集,考察分子蒸馏工艺中蒸馏温度、进料速度、刮膜器转速对富集效果的影响,确定低温溶剂分提与分子蒸馏复合法富集沙棘果油棕榈油酸的最优工艺。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

压榨沙棘果油,艾康生物技术有限公司。正己烷(色谱纯),德国 Merker 公司;丙酮、无水硫酸钠、氢氧化钾、硫酸等均为分析纯。

HH-4 数显恒温磁力搅拌水浴锅;ML104/02 电子天平;FE20 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;R06 B2 旋转蒸发仪;X3 管式离心机;挥发性物质精馏浓缩装置,赛默飞世尔科技公司;KDL-5 短程分子蒸馏,德国 UIC 有限公司;Agilent 7890A 型气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;HD2015W 电动搅拌机。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 沙棘果油混合脂肪酸的制备

取 100 g 压榨沙棘果油,加入 70 g 质量分数 40% KOH 溶液,在 75 °C 下皂化 2 h。向皂化液中加入 80 g 质量分数 50% 的硫酸溶液在 75 °C 下酸解至明显分层。将溶液转移至分液漏斗中,静置分层,取上层脂肪酸层加入 75 °C 热水水洗至溶液呈中性,5 000 r/min 离心 10 min,取上层液加入适量无水硫酸钠脱水处理,得混合脂肪酸,按下式计算混合脂肪酸得率。

$$\text{混合脂肪酸得率} = \frac{\text{混合脂肪酸质量}}{\text{沙棘果油质量}} \times 100\%$$

#### 1.2.2 低温溶剂分提法富集沙棘果油棕榈油酸

将混合脂肪酸与正己烷-丙酮(体积比 1:1)混合溶剂按体积比 1:1 混合,混匀后置于 20 °C 的挥发性物质精馏浓缩装置中平衡 30 min。平衡后将仪器温度设置为 -5 °C,待温度达到 -5 °C 时开始计时,12 h 后取出,迅速减压抽滤,旋蒸除去滤液中残留的溶剂,得低温溶剂分提混合脂肪酸,测定棕榈油酸含量。

#### 1.2.3 分子蒸馏法富集沙棘果油棕榈油酸

取低温溶剂分提混合脂肪酸置于 KDL-5 短程分子蒸馏装置中,设定适宜的蒸馏温度、进料速度、刮膜器转速进行分子蒸馏,记录轻相的质量,根据下式计算轻相得率,并检测棕榈油酸的含量。

$$\text{轻相得率} = \frac{m}{M} \times 100\%$$

式中: $m$  为轻相质量,g; $M$  为低温溶剂分提混合脂肪酸质量,g。

#### 1.2.4 棕榈油酸含量的测定

根据 GB 5009.168—2016 中三氟化硼法进行甲酯化,采用气相色谱仪检测。气相色谱条件:CP-Sil 88 熔融石英毛细管色谱柱(50 m × 250 μm × 504 μm);氢火焰离子化检测器温度 280 °C;升温程序为起始温度 80 °C,以 10 °C/min 升至 120 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 升至 180 °C,再以 2 °C/min 升至 206 °C,再以 25 °C/min 升至 230 °C,保持 5 min;载气为 H<sub>2</sub>,恒压模式下压力 1.02 × 10<sup>5</sup> Pa;进样口温度 250 °C,进样量 0.2 μL;分流比 75:1。采用峰面积归一化法定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 低温溶剂分提法富集沙棘果油棕榈油酸

沙棘果油经 1.2.1 方法水解,采用 1.2.2 方法进行低温溶剂分提富集,测得的低温溶剂分提混合脂肪酸的脂肪酸组成如表 1 所示。

表 1 沙棘果油、混合脂肪酸、低温溶剂分提混合脂肪酸的脂肪酸组成 %

| 脂肪酸    | 沙棘果油  | 混合脂肪酸 | 低温溶剂分提混合脂肪酸 |
|--------|-------|-------|-------------|
| 棕榈酸    | 30.81 | 33.27 | 10.11       |
| 棕榈油酸   | 30.74 | 30.28 | 42.05       |
| 十七烷酸   | 0.11  | ND    | ND          |
| 十七碳一烯酸 | 0.15  | ND    | ND          |
| 硬脂酸    | 1.00  | 0.56  | ND          |
| 油酸     | 31.47 | 31.61 | 42.59       |
| 亚油酸    | 3.52  | 3.06  | 3.97        |
| 亚麻酸    | 1.98  | 1.22  | 1.27        |

注:“ND”代表未检出。

由表 1 可知,低温溶剂分提法将沙棘果油中的棕榈油酸含量从 30.74% 提高到 42.05%,产品得率为 50%。低温溶剂分提混合脂肪酸中棕榈酸含量明显降低,十七烷酸、十七碳一烯酸及硬脂酸含量未检出,油酸含量升高,亚油酸及亚麻酸含量几乎不变。

## 2.2 分子蒸馏富集沙棘果油棕榈油酸工艺条件优化

### 2.2.1 蒸馏温度对富集沙棘果油棕榈油酸的影响

以低温溶剂分提混合脂肪酸为原料,在进料速度 1 mL/min、刮膜器转速 220 r/min、真空度 5 Pa 条件下,考察蒸馏温度对棕榈油酸分子蒸馏富集效果的影响。结果如图 1 所示。

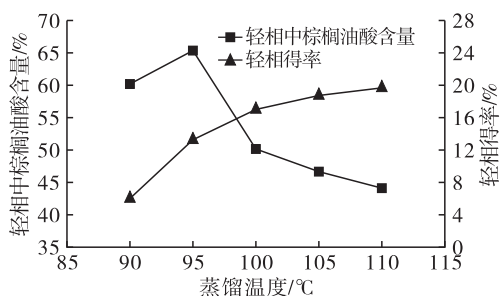


图 1 蒸馏温度对富集沙棘果油棕榈油酸的影响

由图 1 可知,随着蒸馏温度的升高,分子蒸馏轻相中棕榈油酸含量呈现先增加后减小的趋势,轻相得率呈现一直上升的趋势。当蒸馏温度为 95 °C 时棕榈油酸含量达到最大值,为 65.43%,此时轻相得率为 13.19%。

经过低温溶剂分提,混合脂肪酸中主要是不饱和脂肪酸。根据分子蒸馏原理,要实现棕榈油酸在轻相中的富集,应该使分子平均自由程大于蒸发面到冷凝面之间的距离<sup>[13]</sup>。温度较低时,棕榈油酸不足以到达冷凝面,而随着温度过高,部分相对分子质量较大的脂肪酸随着棕榈油酸一起到达冷凝面,所以轻相得率一直呈现上升趋势,但轻相中棕榈油酸含量降低<sup>[14]</sup>。综合考虑,蒸馏温度选择 95 °C。

### 2.2.2 进料速度对富集沙棘果油棕榈油酸的影响

以低温溶剂分提混合脂肪酸为原料,在蒸馏温度 95 °C、刮膜器转速 220 r/min、真空度 5 Pa 的条件下,考察进料速度对棕榈油酸分子蒸馏富集效果的影响。结果如图 2 所示。

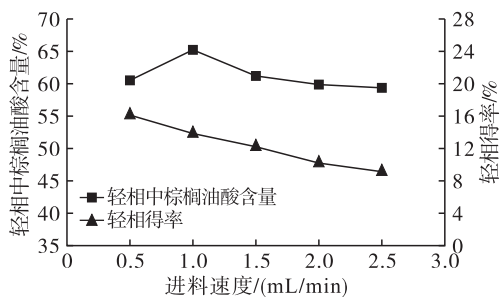


图 2 进料速度对富集沙棘果油棕榈油酸的影响

由图 2 可知,随着进料速度的增加,分子蒸馏轻相中棕榈油酸含量呈现先上升后下降的趋势,而轻相得率呈现下降趋势。进料速度影响分子间的传热效率,进料速度越大,混合脂肪酸停留在蒸发面上的时间越短,受热时间相对缩短,热量不足,导致轻相难以逸出,得率下降<sup>[15]</sup>,同时使进入重相中的相对分子质量大的物质增加,使轻相中棕榈油酸含量升高,但进料速度过大,由于热量不足,导致棕榈油酸难以逸出留在重相中,导致轻相中棕榈油酸含量降低<sup>[16]</sup>。综合考虑,进料速度选择 1 mL/min。

### 2.2.3 刮膜器转速对富集沙棘果油棕榈油酸的影响

以低温溶剂分提混合脂肪酸为原料,在蒸馏温度 95 °C、进料速度 1 mL/min、真空度 5 Pa 的条件下,考察刮膜器转速对棕榈油酸分子蒸馏富集效果的影响。结果如图 3 所示。

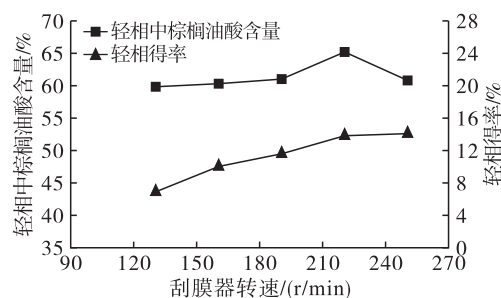


图 3 刮膜器转速对富集沙棘果油棕榈油酸的影响

由图 3 可知,随着刮膜器转速的增大,分子蒸馏轻相中棕榈油酸含量呈现先增加后减小的趋势,轻相得率呈现缓慢上升的趋势。当刮膜器转速为 220 r/min 时轻相中棕榈油酸含量达到最大值,为 65.43%,此时轻相得率为 13.19%。随着刮膜器转速的增大,形成液膜的厚度越小,物料受热面积越大,传热越快,物料蒸馏更充分,大量组分进入轻相<sup>[17]</sup>。但当刮膜器转速超过一定范围时,部分混合脂肪酸未形成液膜直接与冷凝壁面接触,使得轻相中棕榈油酸含量降低<sup>[18]</sup>。综合考虑,刮膜器转速选择 220 r/min。

## 2.3 沙棘果油棕榈油酸得率提高方法探索

为提高轻相得率,试验将收集到的重相在上述最优条件(真空度 5 Pa、蒸馏温度 95 °C、刮膜器转速 220 r/min、进料速度 1 mL/min)下,再次进行分子蒸馏,收集轻相,将其与第一次分子蒸馏收集到的轻相合并作为一级分子蒸馏轻相。将一级分子蒸馏轻相在相同条件下进行二次分子蒸馏,收集轻组分作为二级分子蒸馏轻相,经计算轻相得率为 30.90%,较 13.19% 明显提高,且轻相中棕榈油酸含量从 65.43% 提高到 72.56% (见表 2)。将二级分子蒸馏轻相按

照1.2.2再次进行低温溶剂分提,测定二次低温溶剂分提后的脂肪酸组成。结果发现,二次低温溶剂分提后,棕榈油酸含量可达78.30%(见表2)。该二次复合方法比尿素包合-分子蒸馏复合法<sup>[19]</sup>富集的棕榈油酸含量提高11.86%,比分子蒸馏法<sup>[2]</sup>富集的棕榈油酸含量提高50.9%。

表2 低温溶剂分提与分子蒸馏复合法富集沙棘果油  
棕榈油酸产品脂肪酸组成及含量 %

| 脂肪酸    | 一次低温<br>溶剂分提 | 一级分子<br>蒸馏轻相 | 二级分子<br>蒸馏轻相 | 二次低温<br>溶剂分提 |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 棕榈酸    | 10.11        | 15.14        | 16.06        | 12.04        |
| 棕榈油酸   | 42.05        | 65.43        | 72.56        | 78.30        |
| 十七烷酸   | ND           | ND           | ND           | ND           |
| 十七碳一烯酸 | ND           | ND           | ND           | ND           |
| 硬脂酸    | ND           | ND           | ND           | ND           |
| 油酸     | 42.59        | 17.05        | 10.48        | 8.77         |
| 亚油酸    | 3.97         | 1.73         | 0.56         | 0.47         |
| 亚麻酸    | 1.27         | 0.64         | 0.34         | 0.41         |

注:“ND”代表未检出。

### 3 结论

为提高从沙棘果油中富集的棕榈油酸含量,采用低温溶剂分提与分子蒸馏复合法富集沙棘果油棕榈油酸。沙棘果油经水解后,采用低温溶剂分提法进行分提(正己烷-丙酮(体积比1:1)与粗制混合脂肪酸体积比1:1,分提温度-5℃,分提时间12h)后,再经分子蒸馏富集。采用单因素试验对分子蒸馏条件进行优化,得到的分子蒸馏最佳工艺条件为真空度5 Pa、蒸馏温度95℃、进料速度1 mL/min、刮膜器转速220 r/min,在此工艺条件下进行二次分子蒸馏,轻相得率为30.90%,棕榈油酸含量达到72.56%。同时发现,二次分子蒸馏产物再次经低温溶剂分提可将棕榈油酸含量提高到78.30%。低温溶剂分提与分子蒸馏复合法是富集沙棘果油棕榈油酸的一种有效方法,可为工业化生产提供参考。

### 参考文献:

[1] 司天雷,马靖轩,马传国. 分子蒸馏对沙棘果油品质影响的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(5):18-22.

[2] 张泽生,冯帆,胡芳,等. 分子蒸馏技术富集沙棘果油中棕榈油酸的研究[J]. 粮食与油脂, 2015(3):39-41.

[3] MORSE N. Lipid-lowering and anti-inflammatory effects of palmitoleic acid: evidence from human intervention studies[J]. Lipid Technol, 2015, 27(5):107-111.

[4] CIMEN I, KOCATURK B, KOYUNCU S, et al. Prevention of atherosclerosis by bioactive palmitoleate through suppression of organelle stress and inflammasome activation [J]. Sci Trans Med, 2016, 8(358):126.

[5] CHAN K L, PILLON N J, SIVALOGANATHAN D M, et al. Palmitoleate reverses high fat-induced proinflammatory macrophage polarization via AMP-activated protein kinase (AMPK) [J]. J Biol Chem, 2015, 290(27):16979-16988.

[6] VÁZQUEZ L, AKOH C C. Enrichment of stearidonic acid in modified soybean oil by low temperature crystallisation [J]. Food Chem, 2012, 130(1):147-155.

[7] 罗庆华,宋英杰,王海磊,等. 低温结晶法富集鳃鱼内脏油中多不饱和脂肪酸[J]. 中国油脂, 2015, 40(10):36-39.

[8] WU W L, WANG C, ZHENG J X. Optimization of deacidification of low-calorie cocoa butter by molecular distillation [J]. LWT - Food Sci Technol, 2012, 46(2):563-570.

[9] ZHOU D, SHI Q L, PAN J B, et al. Effectively improve the quality of camellia oil by the combination of supercritical fluid extraction and molecular distillation (SFE-MD) [J]. LWT - Food Sci Technol, 2019, 110:175-181.

[10] JIANG Y, YUAN X, ZENG A. A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation [J]. Chin J Chem Eng, 2015, 23(3):499-504.

[11] 高山,王晶,刘暄,等. 沙棘果油中棕榈油酸分离方法的研究[J]. 食品研究与开发, 2018(2):40-45.

[12] 奇达拉,闻茂,马兴,等. 利用超临界CO<sub>2</sub>萃取技术提取纯化沙棘果油中的棕榈油酸[J]. 内蒙古石油化工, 2012(1):121-122.

[13] 周琴芬. 蒜头果种仁神经酸制备工艺研究[D]. 杭州:浙江大学,2017.

[14] ÁG S, SANZ M T, FALKEBORG M, et al. Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation [J]. Food Chem, 2016, 190:960-967.

[15] LIANG G, QIAO X, BI Y, et al. Studies on purification of allicin by molecular distillation [J]. J Sci Food Agric, 2012, 92(7):1475-1478.

[16] 黄杰秋,朱秋劲,王竞,等. 分子蒸馏富集苏麻油中α-亚麻酸的研究[J]. 食品科技, 2016(9):197-202.

[17] 曹建兰,卢俏,张煜. 分子蒸馏技术纯化辣椒碱类物质的工艺条件优化[J]. 食品科学, 2014, 35(12):60-64.

[18] SALIU F, LONGHIN E, SALANTI A, et al. Sphingoid esters from the molecular distillation of squid oil: a preliminary bioactivity determination [J]. Food Chem, 2016, 201:23-28.

[19] 高山,刘暄,王晶,等. 沙棘棕榈油酸提取物调节肌糖原合成及缓解2型糖尿病大鼠胰岛素抵抗的研究[J]. 中国食品添加剂, 2017(11):51-57.