

尿素包合法从葡萄籽油中富集高纯度 亚油酸甲酯及包合物表征分析

曾俊^{1,2}, 岳杨¹, 任小娜^{1,2}, 茹仙古丽·尤努斯^{1,2}, 姜蕾^{1,2}

(1. 喀什大学 生命与地理科学学院, 新疆 喀什 844000; 2. 新疆帕米尔高原生物资源与生态重点实验室, 新疆 喀什 844000)

摘要:为提升葡萄籽的使用价值,以葡萄籽油为原料,采用尿素包合法富集高纯度亚油酸甲酯。研究了脂肪酸甲酯与尿素质量比、尿素与95%乙醇质量比、包合时间和包合温度对包合效果的影响,并采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对空白尿素结晶物和包合固形物进行表征。结果表明:制备高纯度亚油酸甲酯的最佳工艺条件为脂肪酸甲酯与尿素质量比1:2、尿素与95%乙醇质量比1:4、包合温度5℃、包合时间10h,在此条件下得到的亚油酸甲酯含量为94.83%,收率为40.41%;FTIR和XRD分析表明,尿素包合反应没有新的官能团生成,且脂肪酸甲酯的包合降低了尿素的结晶度;SEM图像显示,尿素与脂肪酸甲酯形成了六棱体包合物。综上,尿素包合法为富集葡萄籽油中的高纯度亚油酸甲酯的有效方法。

关键词:葡萄籽油;尿素包合;亚油酸甲酯

中图分类号:TS225.1;TQ645.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)12-0025-06

Enrichment of high purity methyl linoleate from grape seed oil by urea adduction and characterization of adduction complexes

ZENG Jun^{1,2}, YUE Yang¹, REN Xiaona^{1,2},
RUXIANGULI Younusi^{1,2}, JIANG Lei^{1,2}

(1. College of Life and Geographic Sciences, Kashi University, Kashi 844000, Xinjiang, China;

2. Key Laboratory of Biological Resources and Ecology of Pamirs Plateau in Xinjiang Uygur Autonomous Region, Kashi 844000, Xinjiang, China)

Abstract: To improve the value of grape seed, high purity methyl linoleate was prepared from grape seed oil by urea adduction. The effects of the mass ratio of fatty acid methyl ester to urea, mass ratio of urea to 95% ethanol, adduction time and adduction temperature were studied. The control urea crystal and adduction solid were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The optimum conditions for the preparation of high purity methyl linoleate were obtained as follows: mass ratio of fatty acid methyl ester to urea 1:2, mass ratio of urea to 95% ethanol 1:4, adduction temperature 5℃, adduction time 10 h. Under the optimum conditions, the content of methyl linoleate was 94.83%, and the yield was 40.41%. FTIR and XRD analysis showed that no new functional group was formed in urea adduction, and the crystallinity of urea was reduced by the adduction of methyl linoleate. SEM images confirmed the formation of hexahedral adduction complex between urea and fatty acid methyl ester. In summary, urea adduction is an effective method for enrichment of high purity

methyl linoleate from grape seed oil.

Key words: grape seed oil; urea adduction; methyl linoleate

收稿日期:2021-11-11;修回日期:2022-08-28

基金项目:新疆维吾尔自治区科技计划项目(2021D01B07);喀什大学校内课题(19-2645)

作者简介:曾俊(1985),男,讲师,硕士,研究方向为油脂深加工(E-mail)273486237@qq.com。

通信作者:任小娜,副教授(E-mail)1150657036@qq.com。

亚油酸作为一种必需脂肪酸,在人体内不能合成,需要从外界食物中摄取。研究表明,亚油酸可以

维持血脂平衡,降低血液中胆固醇含量,预防动脉粥样硬化和心肌梗死等心血管疾病^[1-3]。但亚油酸在空气中易被氧化,导致其生理活性降低,而将亚油酸转化为亚油酸甲酯可以提高其稳定性。目前,亚油酸甲酯已被广泛应用于医药、化工等行业。

在全球,约57%的葡萄用于葡萄酒和果汁的加工,加工过程中会产生约20%的废弃物,其中含有大量的葡萄籽,葡萄籽含油率达14%~20%^[4-5]。葡萄籽油中不饱和脂肪酸含量高达90%左右,其中亚油酸含量可达58%~78%^[6],是制备亚油酸甲酯的理想原料。因此,高纯度亚油酸甲酯的制备可以实现葡萄籽的综合利用,提升其经济价值。

分离混合脂肪酸及其酯的常用方法主要有低温结晶法^[7]、尿素包合法^[8]、柱层析法^[9]、分子蒸馏法和超临界CO₂法^[10]等,其中尿素包合法主要依据脂肪酸的不饱和度进行分离。当尿素分子在有机溶剂中结晶时易与饱和脂肪酸形成稳定的包合物,而不饱和脂肪酸因双键空间位置大而无法形成稳定的包合物,从而得到较高纯度的多不饱和脂肪酸。尿素包合法设备简单、操作方便、成本低,可有效保护多不饱和脂肪酸的生理活性^[11-12],是富集多不饱和脂肪酸的理想方法。目前,尿素包合法已被广泛应用于油脂中多不饱和脂肪酸的分离和提纯^[13-17],但该方法用于富集葡萄籽油中高纯度亚油酸甲酯的报道较少。马宇霞等^[18]采用尿素包合法对葡萄籽油中亚油酸进行纯化,得到亚油酸最高纯度为89.9%。郭红英等^[19]以红花籽油为原料采用脲包法富集制备了高纯度亚油酸甲酯。此外,目前研究中对于包合后尿素的官能团和结晶度的变化,以及包合固形物的微观结构也缺少深入研究。因此,本研究以葡萄籽油为原料,通过单因素实验和正交实验优化尿素包合法富集高纯度亚油酸甲酯的工艺条件,并对尿素结晶物和包合固形物进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征分析,探究包合物在官能团、结晶度和微观结构方面的变化,进一步揭示尿素包合反应。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

葡萄籽油,购于新疆喀什本地市场。

95%乙醇、甲醇,分析纯,上海化学试剂公司;尿素、氢氧化钠、无水硫酸钠、正己烷(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

Trace1300型气相色谱仪,美国 Thermo Fisher

公司;磁力加热搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;LE204E/02型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;SHB-Ⅲ循环水式多用真空泵;BCD-312WDPM型海尔冰箱,青岛海尔股份有限公司;RE-52AA旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;HH-S11.4数显恒温水浴锅,江苏金怡仪器科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;X射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;扫描电子显微镜,德国 Zeiss 集团。

1.2 实验方法

1.2.1 葡萄籽油脂肪酸甲酯的制备

称取一定量的葡萄籽油于烧瓶中,搅拌并加热。然后向烧瓶中加入葡萄籽油质量0.05%的NaOH及甲醇(葡萄籽油与甲醇的物质的量比为1:4.5),继续加热搅拌,于70℃下回流反应2.5h。随后将烧瓶中反应物转移至分液漏斗中,分离去除下层。再将上层液用热水洗涤至中性,减压旋蒸处理得到葡萄籽油脂肪酸甲酯(简称“脂肪酸甲酯”)。

1.2.2 尿素包合法富集亚油酸甲酯

称取一定量的尿素于烧瓶中,加入一定量的95%乙醇,搅拌加热至80℃下回流使尿素完全溶解。然后准确称取按1.2.1方法制备的葡萄籽油脂肪酸甲酯20g于烧瓶中,继续加热回流1h,将混合液转移至烧杯中置于一定温度下放置一段时间进行尿素包合反应。反应结束后减压抽滤分离去除尿素包合物(包合固形物)。滤液用热水多次洗涤以去除尿素和乙醇,然后减压旋蒸处理得到纯化亚油酸甲酯产品。未添加葡萄籽油脂肪酸甲酯以同样的方法进行尿素包合实验作为对照实验(得到的固形物称尿素结晶物)。按照下式计算亚油酸甲酯收率(y)。

$$y = \frac{mx_1}{m_1x_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为产品的质量,g; x_1 为产品中亚油酸甲酯的含量; m_1 为葡萄籽油脂肪酸甲酯质量,g; x_2 为葡萄籽油脂肪酸甲酯中亚油酸甲酯的含量。

1.2.3 脂肪酸组成及含量测定

采用气相色谱法分析葡萄籽油及其脂肪酸甲酯的脂肪酸组成及含量。葡萄籽油的前处理(甲酯化)参照GB 5009.168—2016方法进行。

取0.3 mL脂肪酸甲酯产品于试管中,加入3 mL正己烷(色谱纯)和适量的无水硫酸钠吸水,轻摇并静置5 min,然后取上清液进行气相色谱分析。

气相色谱条件:氢火焰离子化检测器(FID);BPX70毛细管色谱柱(50.0 m × 250 μm × 0.20 μm);进样口温度230℃;升温程序为180℃保持3

min,以 15 °C/min 升温到 230 °C 并保持 7 min; FID 检测器温度 300 °C; 氮气流速 40 mL/min; 氢气流速 35 mL/min; 空气流速 350 mL/min。使用面积归一化法对各脂肪酸进行定量。

1.2.4 尿素结晶物和包合固形物的表征分析

通过 FTIR 分析样品的官能团,采用常规压片,测试 4 000 ~ 500 cm^{-1} 处的吸收峰。采用 XRD 对样品的晶体特征进行分析,扫描速度 10($^{\circ}$)/min。采用扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察,样品通过导电胶被固定在板上,在真空条件下进行喷金处理,在不同的放大倍数下观察样品的形貌,扫描加速电压范围 0.5 ~ 30 kV,电流 1 ~ 2 mA。

2 结果与讨论

2.1 葡萄籽油及其脂肪酸甲酯中脂肪酸组成及含量(见表 1)

| 样品 | 棕榈酸 | 硬脂酸 | 油酸 | 亚油酸 | 亚麻酸 |
|-------|------|------|-------|-------|------|
| 葡萄籽油 | 7.69 | 3.96 | 25.98 | 61.86 | 0.51 |
| 脂肪酸甲酯 | 7.46 | 3.55 | 24.93 | 63.40 | 0.66 |

由表 1 可以看出,葡萄籽油和其脂肪酸甲酯中主要脂肪酸类别相同,去除仪器误差,各类脂肪酸的含量基本一致,说明甲酯化处理未改变葡萄籽油的脂肪酸结构和相对含量。葡萄籽油和其脂肪酸甲酯主要脂肪酸均为亚油酸和油酸,且亚油酸含量超过 60%,说明葡萄籽油是制备高纯度亚油酸甲酯的理想原料。

2.2 尿素包合单因素实验

2.2.1 脂肪酸甲酯与尿素质量比对包合效果的影响

在尿素与 95% 乙醇质量比 1:2、包合温度 5 °C、包合时间 15 h 的条件下,以亚油酸甲酯含量和收率为考察指标,研究脂肪酸甲酯与尿素质量比对包合效果的影响,结果见图 1。

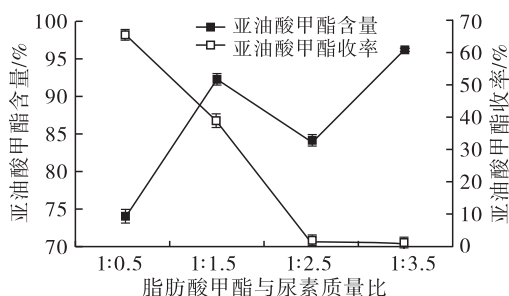


图 1 脂肪酸甲酯与尿素质量比对包合效果的影响

由图 1 可知,随着尿素用量的增加,亚油酸甲酯含量总体上呈现增加的趋势,由 73.78% 上升至

96.06%,但亚油酸甲酯收率由 65.75% 下降至 1%。可见,尿素用量对包合效果有重要影响,当尿素用量较少时,只有部分饱和脂肪酸被包合,此时亚油酸甲酯的收率高,但含量低;随着尿素用量的增加,驱动包合反应向正向进行;而当尿素用量过量时,部分多不饱和脂肪酸可能也被包合,虽然产品中亚油酸甲酯含量增加,但是收率较低^[20-21]。因此,选取最适脂肪酸甲酯与尿素质量比为 1:1.5。

2.2.2 尿素与 95% 乙醇质量比对包合效果的影响

在脂肪酸甲酯与尿素质量比 1:1.5、包合温度 5 °C、包合时间 15 h 的条件下,以亚油酸甲酯含量和收率为考察指标,研究尿素与 95% 乙醇质量比对包合效果的影响,结果见图 2。

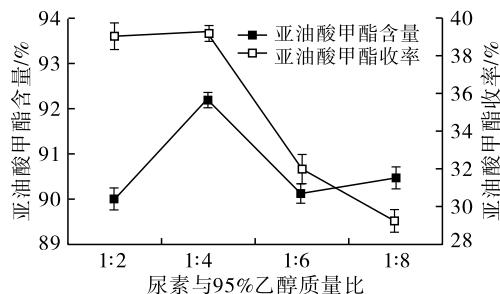


图 2 尿素与 95% 乙醇质量比对包合效果的影响

由图 2 可知,随着 95% 乙醇用量的增加,亚油酸甲酯收率呈现先增加后降低的趋势,而亚油酸甲酯含量呈现波动变化趋势。当尿素与 95% 乙醇质量比为 1:4 时,亚油酸甲酯含量和收率均达到最大,分别为 92.2% 和 39.26%。出现这种情况的原因可能是:95% 乙醇用量较少时,脂肪酸甲酯与尿素不能很好地溶解,包合效果不好,同时体系黏稠,抽滤分离时脂肪酸甲酯损失多,使得亚油酸甲酯含量和收率相对较低;当 95% 乙醇用量增加,脂肪酸甲酯与尿素充分溶解,尿素对饱和脂肪酸以及单不饱和脂肪酸的包合能力增强,使得亚油酸甲酯含量和收率增加;但当 95% 乙醇过量时,尿素包合逆反应加速,对饱和、单不饱和脂肪酸的包合程度下降,导致亚油酸甲酯含量和收率降低^[22]。因此,选取最适尿素与 95% 乙醇质量比为 1:4。

2.2.3 包合时间对包合效果的影响

在脂肪酸甲酯与尿素质量比 1:1.5、尿素与 95% 乙醇质量比 1:4、包合温度 5 °C 的条件下,以亚油酸甲酯含量和收率为考察指标,研究包合时间对包合效果的影响,结果见图 3。

由图 3 可知,随着包合时间的延长,亚油酸甲酯含量先增加后降低,在包合时间为 15 h 时达到最大,为 93.63%。包合时间为 15 h 时,亚油酸甲酯收

率(48.00%)略低于包合时间为5 h的(52.48%),随着包合时间的进一步延长,亚油酸甲酯收率显著减少。以上结果可能是因为:较短的包合时间,饱和、单不饱和脂肪酸不能充分地被尿素包合,导致产品中亚油酸甲酯含量低而收率较高;随着包合时间的延长,包合反应充分,使得产物中亚油酸甲酯的含量提高而收率略有下降;继续延长包合时间,有少量的尿素以晶体析出,造成混合液中尿素含量相对降低,包合反应是包合和解包合的动态平衡过程,这使得反应向解包合方向进行,且在抽滤过程中,析出的尿素晶体也会携带少量的亚油酸甲酯^[23],因而造成了亚油酸甲酯含量和收率的下降。综上分析,选择最适包合时间为15 h。

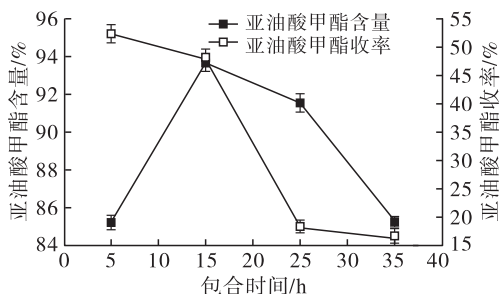


图3 包合时间对包合效果的影响

2.2.4 包合温度对包合效果的影响

在脂肪酸甲酯与尿素质量比1:1.5、尿素与乙醇质量比1:4、包合时间15 h的条件下,以亚油酸甲酯含量和收率为考察指标,研究包合温度对包合效果的影响,结果见图4。

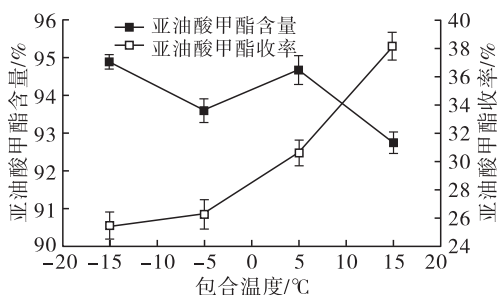


图4 包合温度对包合效果的影响

由图4可知,随着包合温度的降低,亚油酸甲酯含量呈波动变化趋势,在5°C和-15°C包合条件下,产品中的亚油酸甲酯含量均较高。随着包合温度的降低,亚油酸甲酯收率不断降低。尿素包合反应是放热反应,包合温度的降低有利于反应向正方向进行,但过低的温度会使结晶速率过快,致使体系黏度增大,晶体表面易夹带溶剂中不易包合的多不饱和脂肪酸^[24-25],从而导致亚油酸甲酯收率下降。因此,选择最适包合温度为5°C。

2.3 正交实验优化亚油酸甲酯富集工艺

在单因素实验的基础上,以亚油酸甲酯含量为考察指标,以包合温度(A)、包合时间(B)、尿素与95%乙醇质量比(C)、脂肪酸甲酯与尿素质量比(D)为影响因素,选取四因素三水平即 $L_9(3)^4$ 设计正交实验进一步优化尿素包合法富集亚油酸甲酯工艺。正交实验因素与水平见表2,正交实验设计及结果见表3。

表2 正交实验因素与水平

| 水平 | 包合温度/°C | 包合时间/h | 尿素与95%乙醇质量比 | 脂肪酸甲酯与尿素质量比 |
|----|---------|--------|-------------|-------------|
| 1 | 10 | 10 | 1:3 | 1:1.0 |
| 2 | 5 | 15 | 1:4 | 1:1.5 |
| 3 | 0 | 20 | 1:5 | 1:2.0 |

表3 正交实验设计及结果

| 实验号 | A | B | C | D | 亚油酸甲酯含量/% |
|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 82.29 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 89.86 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 93.17 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 94.83 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 82.19 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 90.82 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 89.75 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 94.31 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 82.86 |
| k_1 | 88.44 | 88.96 | 89.14 | 82.45 | |
| k_2 | 89.28 | 88.79 | 89.18 | 90.14 | |
| k_3 | 88.97 | 88.95 | 88.37 | 94.10 | |
| R | 0.84 | 0.17 | 0.81 | 11.66 | |

由表3可知,各因素对亚油酸甲酯含量的影响主次顺序为 $D > A > C > B$,最佳组合为 $A_2B_1C_2D_3$,即最佳条件为包合温度5°C、包合时间10 h、尿素与95%乙醇质量比1:4、脂肪酸甲酯与尿素质量比1:2,在此条件下得到的亚油酸甲酯含量为94.83%,收率为40.41%。

2.4 最佳条件下尿素结晶物和包合固形物的表征分析

2.4.1 傅里叶变换红外光谱分析

尿素结晶物和包合固形物的FTIR图谱见图5。由图5可知,在尿素结晶物图谱中,3400 cm^{-1} 处的吸收峰为尿素分子中的N—H伸缩振动,1600 cm^{-1} 左右的吸收峰为酰胺的伸缩振动。包合固形物与其相比,2800~2900 cm^{-1} 处吸收峰为脂肪酸甲酯的C—H伸缩振动;1700 cm^{-1} 处有弱的吸收峰,为脂肪酸甲酯中酯键的吸收峰,这说明脂肪酸甲酯与尿

素形成了包合物; $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰和 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰均变宽, 并发生蓝移, 可能是因为尿素与脂肪酸甲酯形成了氢键。此外, 包含固形物的 FTIR 图谱中没有新的吸收峰出现, 说明尿素包含过程没有新的官能团生成。白希等^[26]报道, 在尿素包含过程中尿素和脂肪族化合物是通过范德华力稳定结合, 没有形成类似络合物或螯合物那样的化学键, 这与本研究结果一致。

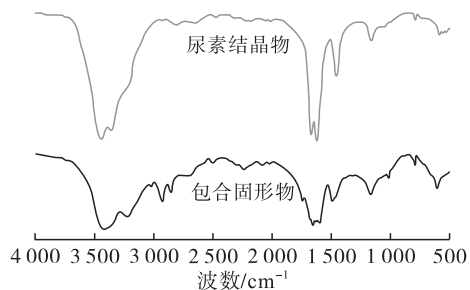


图5 尿素结晶物和包含固形物的 FTIR 图谱

2.4.2 X 射线衍射分析

对尿素结晶物和包含固形物的 XRD 分析结果见图 6。由图 6 可知, 尿素结晶物在 2θ 为 22.3° 、 29.4° 、 31.6° 、 35.5° 和 45.5° 处有尿素晶体的特征峰, 包含固形物在 22.3° 处吸收峰强度减弱, 且有新的特征峰 (12.4° , $20^\circ \sim 26^\circ$ 处) 出现, 这可能是包含固形物的特征峰表现为尿素和亚油酸甲酯特征峰的叠加。通过 Jade 软件分析发现包含固形物的结晶度比尿素结晶度降低了约 7%, 说明包含反应会降低尿素的结晶度。

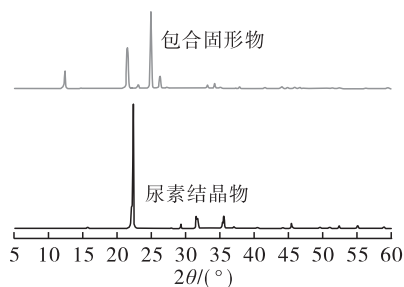


图6 尿素结晶物和包含固形物的 XRD 图谱

2.4.3 扫描电镜分析

尿素结晶物和包含固形物的 SEM 图像见图 7。由图 7 可知: 尿素结晶物表面粗糙, 呈现细密的小孔结构 (图 7a), 晶体以单个形式独立存在, 晶体间没有发生交联 (图 7b); 添加了脂肪酸甲酯后, 尿素与饱和、单不饱和脂肪酸甲酯形成包合物, 包含固形物表面光滑, 没有孔隙结构 (图 7c), 晶体仍以单个形式存在, 并且晶体呈现出规则的六棱形态 (图 7d)。但在尿素结晶物和包含固形物中均存在一定量不规则形状的晶体, 这可能是因为抽滤过程中

由于挤压造成了晶体的断裂。程亚鹏等^[27]研究发现, 尿素包含后的尿素晶体呈现出六棱晶体; 白希等^[26]报道, 在有机溶剂中, 尿素分子之间以氢键力绕着脂肪族化合物以右手方向盘旋上升, 并将其紧紧包住, 形成正六棱柱: 均与本研究结果一致。因此, SEM 分析表明尿素与脂肪酸甲酯形成了六棱体包合物。

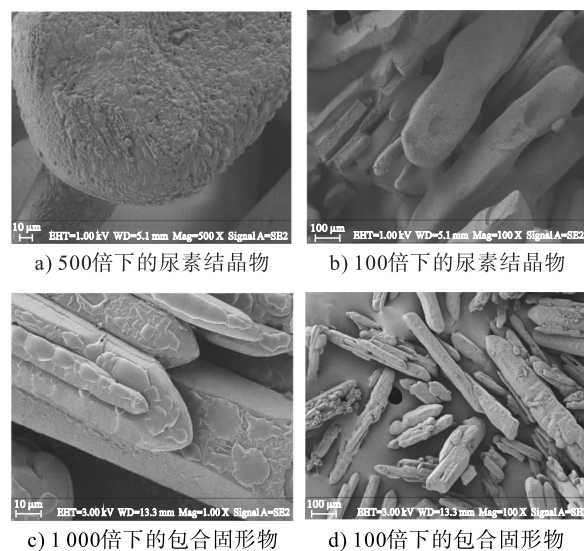


图7 尿素结晶物和包含固形物的 SEM 图像

3 结论

本研究采用葡萄籽油制备脂肪酸甲酯, 经过尿素包含法富集得到高纯度亚油酸甲酯。通过单因素实验和正交实验对尿素包含法制备高纯度亚油酸甲酯的工艺条件进行优化, 得到最佳条件为包含温度 5°C 、包含时间 10 h、尿素与 95% 乙醇质量比 1:4、脂肪酸甲酯与尿素质量比 1:2, 在此条件下得到的亚油酸甲酯含量为 94.83%, 收率为 40.41%。FTIR 分析发现, 在尿素包含反应中没有新的官能团生成。XRD 分析表明, 包含过程降低了尿素的结晶度。SEM 观察发现, 包含固形物呈现光滑的六棱体结构, 说明尿素与脂肪酸甲酯形成了六棱体包合物。

参考文献:

- [1] BOURRE J M, DUMONT O, PICIOTTI M, et al. Essentiality of ω -3 fatty acids for brain structure and function[J]. World Rev Nutr Diet, 1991, 66: 103-117.
- [2] 张春娥, 张惠, 刘楚怡, 等. 亚油酸的研究进展[J]. 粮油加工, 2010(5): 18-21.
- [3] KAIKKONEN J E, JULA A, VIKARI J S A, et al. Associations of serum fatty acid proportions with obesity, insulin resistance, blood pressure, and fatty liver: the cardiovascular risk in young finns study[J]. J Nutr, 2021, 151(4): 970-978.
- [4] GAGLIERI G, ALARCN R T, MOURA A, et al. Green

- and efficient modification of grape seed oil to synthesize renewable monomers [J]. *J Brazil Chem Soc*, 2021, 32 (11): 2120 – 2131.
- [5] CATALA J, JESES M G, RAMOS M, et al. Analysis and optimization of grape seed oil epoxidation in supercritical CO₂ [J/OL]. *J Supercrit Fluid*, 2021, 168: 105070 [2021 – 11 – 11]. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105070>.
- [6] VLADIMIR M, MATWIJCZUK A P, NIEMCZYNOWICZ A, et al. Chemometric approach to characterization of the selected grape seed oils based on their fatty acids composition and FTIR spectroscopy [J/OL]. *Sci Rep*, 2021, 11: 19256 [2021 – 11 – 11]. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98763-6>.
- [7] 衣丹, 林学政, 刘发义, 等. 共轭亚油酸两种主要异构体冷冻结晶分离工艺研究 [J]. *食品与机械*, 2011, 27 (1): 26 – 28.
- [8] 张霞, 郝晓丽, 何静, 等. 尿素包合法富集驼峰油中不饱和脂肪酸的工艺优化 [J]. *中国油脂*, 2020, 45 (4): 9 – 13.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 程婷, 杨国龙, 毕艳兰. 甲醇溶液中酒石酸辅助尿素包合法富集 α – 亚麻酸 [J]. *河南工业大学学报 (自然科学版)*, 2017, 38 (3): 12 – 17.
- [12] MUDGAL S, RAN – RESSLER R, LIU L, et al. Branched chain fatty acids concentrate prepared from butter oil via urea adduction [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2016, 118: 669 – 674.
- [13] 郑振霄, 戴志远, 彭茜. 海豹油 n – 3PUFA 富集过程中品质及挥发性物质的变化 [J]. *中国食品学报*, 2021, 21 (1): 334 – 340.
- [14] 孙文菊, 武瑞霞, 陈杨扬, 等. 尿素包合法富集鱼油中 EPA 和 DHA 的研究 [J]. *食品工业*, 2016, 37 (10): 37 – 40.
- [15] 曹亚伦, 戴志远, 沈清, 等. 鱼油中棕榈油酸的分离纯化 [J]. *中国食品学报*, 2021, 21 (2): 239 – 246.
- [16] ZHENG Z X, DAI Z Y, SHEN Q. Enrichment of polyunsaturated fatty acids from seal oil through urea adduction and the fatty acids change rules during the process [J/OL]. *J Food Process Pres*, 2018, 42 (5): e13593 [2021 – 11 – 11]. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13593>.
- [17] ROSABAL G, RODRIGUEZ A, CONTEREAS E, et al. Concentration of EPA and DHA from refined salmon oil by optimizing the urea – fatty acid adduction reaction conditions using response surface methodology [J/OL]. *Molecules*, 2019, 24: 1642 [2021 – 11 – 11]. <https://doi.org/10.3390/molecules24091642>.
- [18] 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.
- [19] 郭红英, 冯光柱, 李和平, 等. 脲包法富集高纯度红花油亚油酸甲酯的研究 [J]. *粮油加工与食品机械*, 2004 (12): 41 – 43.
- [20] 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.
- [21] 曹少谦, 孙程, 秦伟力, 等. 鱼粉加工压榨液中 EPA 和 DHA 富集工艺优化及其特性分析 [J]. *食品工业科技*, 2021, 42 (2): 154 – 160.
- [22] 李伟, 李保国, 姜元荣, 等. 尿素包合法富集沙棘果油棕榈油酸的工艺优化 [J]. *中国油脂*, 2019, 44 (12): 51 – 64.
- [23] 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.
- [24] 郭莹莹, 刘玉兰, 梁绍全, 等. 尿素包合法富集文冠果油中神经酸的研究 [J]. *中国油脂*, 2018, 43 (7): 119 – 123.
- [25] 熊欢, 冯魏良, 王为国, 等. 尿素连续包合纯化亮斑扁角水虻油脂中不饱和脂肪酸 [J]. *南京工业大学学报 (自然科学版)*, 2019, 41 (6): 767 – 772.
- [26] 白希, 陈爽, 周灿兰, 等. 亚油酸分离纯化技术研究进展 [J/OL]. *中国油脂*, 2022, 47 (9): 122 – 128.
- [27] 程亚鹏, 毕艳兰, 刘伟, 等. 尿素包合法制备高纯度油酸乙酯的工艺条件优化 [J]. *中国油脂*, 2018, 43 (9): 1 – 7.