

火麻油乙酯化及其产物的分子蒸馏工艺研究

周凯琳, 舒 奕, 陶 莎, 耿晶娟, 薛文通

(中国农业大学 食品营养与科学工程学院, 北京 100083)

摘 要:研究乙酯化工艺与分子蒸馏工艺结合提取火麻油多不饱和脂肪酸,对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯产物的分子蒸馏条件进行了初步研究。乙酯化工艺结果表明,采用无水乙醇添加量 80 mL、NaOH 添加量 1%、反应温度 70 ℃、反应时间 30 min 时,火麻油脂肪酸乙酯得率最高且火麻油多不饱和脂肪酸(PUFAs)保留最完整。分子蒸馏结果表明,真空度为 2.0 Pa、蒸馏温度为 90 ℃时,具有较好的富集效果,火麻油多不饱和脂肪酸乙酯含量提高到 82.09%,回收率为 79.28%。多级分子蒸馏的实验表明,经过 4 级蒸馏后,火麻油 PUFAs 乙酯含量上升到 87.91%,回收率为 53.91%。

关键词:火麻油;乙酯化;分子蒸馏

中图分类号:TS 224.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)03-0026-06

Ethyl esterification of hempseed oil and molecular distillation of its production

ZHOU Kai-lin, SHU Yi, TAO Sha, GENG Jing-juan, XUE Wen-tong

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract: The polyunsaturated fatty acids (PUFAs) were extracted from hempseed oil by combined technology of ethyl esterification and molecular distillation. The molecular distillation conditions of the product were studied. The results of ethyl esterification showed that when alcohol amount 80 mL, NaOH 1%, temperature 70 ℃, reaction time 30 min, the yield of hempseed oil fatty acid ethyl ester was the highest and the form of PUFAs was best preserved. The results of molecular distillation showed that when vacuum degree 2.0 Pa, distillation temperature 90 ℃, it had a good enrichment effect. The content of PUFA ethyl esters raised to 82.09%, recovery rate was 79.28%. The results of multi-stage molecular distillation showed that after four stages molecular distillation, the PUFA ethyl esters were purified up to 87.91%, recovery rate was reduced to 53.91%.

Key words: hempseed oil; ethyl esterification; molecular distillation

火麻,又名汉麻、线麻、大麻、寒麻、魁麻等,在我国各地均有种植,具有纤维用、药用和食用等价值。火麻油富含多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFAs)含量高的油脂,总含量 76%~82%, γ -亚麻酸、 α -亚麻酸、亚油酸的含量均高于常见油脂^[1-2]。近年来,多不饱和脂肪酸在抗肿瘤、治疗心血管疾病、抗炎等方面的特性被广泛认可,其中

γ -亚麻酸罕见于其他植物油,但在预防心血管疾病、抗衰老方面有重要作用。

火麻油作为天然油脂,其成分多为沸点高的混合脂肪酸甘油三酯,因此,在后期提取 PUFAs 时比较困难,并且高温等条件会增加仪器使用成本。因此,在提取 PUFAs 前,需要进行酯交换工艺,使其变为沸点低的单脂肪酸酯形式。选择脂肪酸乙酯化作为前处理工艺,脂肪酸乙酯具有易于人体吸收、无毒副作用等特性,脂肪酸乙酯化不仅适合天然提取产物的纯度要求,同时使用的设备低廉、能耗较

收稿日期:2014-09-18

基金项目:国家自然科学基金(31171672)

作者简介:周凯琳,1991 年出生,女,硕士研究生。

通讯作者:薛文通,1962 年出生,男,教授,博士生导师。

低^[3-4]。在乙酯工艺处理后,采用分子蒸馏提取火麻油中多不饱和脂肪酸成分。分子蒸馏作为一种新型的蒸馏方法,具有常规蒸馏不可比拟的优点,例如蒸馏压力低、操作温度低、受热时间短、分离程度及产品收率高等,不仅可用于动物和细胞实验,还可用于火麻油多不饱和脂肪酸胶囊等工业化生产^[5-6]。

目前,对于火麻油不饱和脂肪酸提取方面的深入研究鲜有报道。本实验通过乙酯化工艺与分子蒸馏工艺结合提取火麻油多不饱和脂肪酸,为火麻油不饱和脂肪酸的工业化生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

火麻油:实验室经水酶法优化提取。无水乙醇、氢氧化钠、硫酸、无水硫酸钠均为分析纯:北京化工厂;亚油酸乙酯、 α -亚麻酸乙酯、 γ -亚麻酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、硬脂酸乙酯:美国 AccuStandard 股份有限公司。

1.2 仪器与设备

RE-5210 型号旋转蒸发器:美国 OHAUS 公司;SHZ-D(Ⅲ)循环水真空泵:北京神泰伟业仪器有限公司;HW-SY21-KP4 智能电热恒温水浴锅:北京市长风仪器仪表公司;JJ-1 精密增力电动搅拌器:上海雷韵试验仪器制造有限公司;GC-2014 气相色谱仪:日本岛津公司;KDL-5 型短程分子蒸馏器:北京赛普泰克有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 火麻多不饱和脂肪酸酯交换方法^[7-8]

于 500 mL 三颈瓶中加入 100 g 火麻油,置于恒温水浴锅上,量取一定量的无水乙醇,称取一定量 NaOH,并将 NaOH 置于无水乙醇中搅拌溶解(分 3 次加入 NaOH 溶液),加入预热到温度的原料油中,将 NaOH 的无水乙醇溶液从冷凝管一次加入到三颈瓶中进行反应。开动搅拌器,开始计时,达到所需反应时间后,加入适量的硫酸中和氢氧化钠,20 min 后结束反应。将样品置于旋转蒸发器中除去多余的乙醇,再将样品置于分液漏斗中静置分层,去除底部甘油;100 ℃ 蒸馏水洗涤至洗出液为中性,分离出有机相,经无水硫酸钠脱水处理,即得火麻油多不饱和脂肪酸乙酯粗产品。得到产物于 -20 ℃ 冰箱中冷冻贮存,多不饱和脂肪酸乙酯得率及回收率计算公

式如下(其中质量单位均为 g):

多不饱和脂肪酸乙酯得率^[1] = 多不饱和脂肪酸乙酯粗产品质量/火麻油质量 × 100%

多不饱和脂肪酸乙酯回收率 = 多不饱和脂肪酸乙酯质量/蒸馏原料质量 × 100%

1.3.2 火麻油多不饱和脂肪酸含量及组成测定

多不饱和脂肪酸标准法测定采用甲酯化法将火麻粗油甲酯化,再通过气相色谱分析。根据各脂肪酸标样的保留时间与火麻油甲酯化样品比较,确定脂肪酸的组成,同时根据峰面积以归一化法计算各脂肪酸的相对含量。

设定气相色谱条件。色谱柱:DB-23 石英毛细柱(30 m × 0.25 mm ID,膜厚 0.25 μm);载气:N₂(纯度 99.999%);采用程序升温:40 ℃ - 160 ℃ (25 ℃/min, 1 min) - 210 ℃ (10 ℃/min, 1 min) - 220 ℃ (2 ℃/min, 1 min);检测器:FID;温度:240 ℃;每次进样量:1 μL;分流比:1:80;柱流速:3.0 mL/min。

1.3.3 火麻油乙酯化工艺的优化

1.3.3.1 无水乙醇量对火麻油乙酯化工艺的影响

于 500 mL 三颈瓶中加入 100 g 火麻油,置于恒温水浴锅上,设定无水乙醇添加量分别为 40、60、80、100、120 mL,进行单因素实验,固定 NaOH 添加量为 1%,反应温度为 70 ℃,反应时间为 60 min,考察无水乙醇添加量对多不饱和脂肪酸乙酯得率和组成的影响。

1.3.3.2 催化剂 NaOH 添加量对火麻油乙酯化工艺的影响

于 500 mL 三颈瓶中加入 100 g 火麻油,置于恒温水浴锅上,量取一定量的无水乙醇,分别添加质量分数为 0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4% 的 NaOH 进行单因素实验,固定无水乙醇添加量 80 mL,反应温度为 70 ℃,反应时间为 60 min,考察 NaOH 添加量对多不饱和脂肪酸乙酯得率和组成的影响。

1.3.3.3 反应温度对火麻油乙酯化工艺的影响

于 500 mL 三颈瓶中加入 100 g 火麻油,置于恒温水浴锅上,量取一定量的无水乙醇,反应温度分别为 60、65、70、75、80 ℃,进行单因素实验,固定无水乙醇添加量 80 mL,NaOH 添加量为 1 g,反应时间为 60 min,考察反应温度对多不饱和脂肪酸乙酯得率和组成的影响。

1.3.3.4 反应时间对火麻油乙酯化工艺的影响

于500 mL三颈瓶中加入100 g火麻油,置于恒温水浴锅上,量取一定量的无水乙醇,设定反应时间为15、30、45、60、75、90 min,进行单因素实验,固定无水乙醇添加量80 mL,NaOH添加量为1%,水浴温度为70℃,考察反应时间对多不饱和脂肪酸乙酯得率和组成的影响。

1.3.4 火麻油脂肪酸乙酯产物分子蒸馏工艺的优化

1.3.4.1 一级分子蒸馏^[9-14]

根据分子蒸馏工艺参数,依次采用蒸馏温度80、90、100、110、120℃,分别在蒸馏压力为0.1、2.0、3.0 Pa下进行实验,在不同蒸馏压力下,考察蒸馏温度对重组分回收率和火麻油PUFAs乙酯含量的影响。

1.3.4.2 多级分子蒸馏^[15]

根据分子蒸馏工艺参数,比较了不同的分馏级数对重组分回收率和火麻油PUFAs乙酯含量的影响。

1.3.5 数据处理

所有实验数据均采用“平均值±标准差”表示, $n=3$,采用Origin8.6.0和SPSS17.0统计分析软件对实验数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 火麻油乙酯化工艺的优化

2.1.1 无水乙醇添加量对多不饱和脂肪酸火麻油乙酯化工艺的影响

无水乙醇添加量对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯化工艺的影响结果见图1。

从图1可以看出,当无水乙醇添加量为40 mL时,火麻油多不饱和脂肪酸乙酯得率最低,随无水乙醇添加量的进一步增加,其得率逐渐升高并趋于平缓。当无水乙醇添加量达到80 mL时,脂肪酸乙酯得率超过80%,此后再增加溶剂量,多不饱和脂肪酸乙

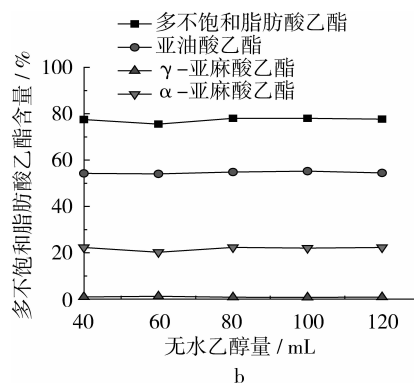
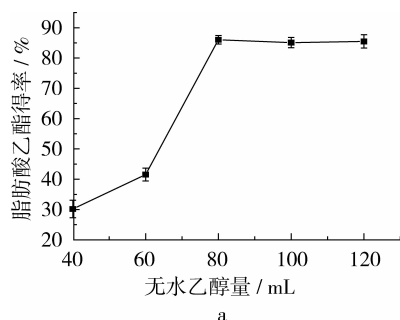


图1 无水乙醇添加量对多不饱和脂肪酸乙酯得率(a)及含量(b)的影响

酯得率没明显提高。无水乙醇添加量的变化对多不饱和脂肪酸乙酯含量影响较小。因此,综合考虑,选择无水乙醇添加量为80 mL进行后续实验。

2.1.2 催化剂NaOH添加量对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯化工艺的影响

催化剂NaOH添加量对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯化工艺的影响结果见图2。

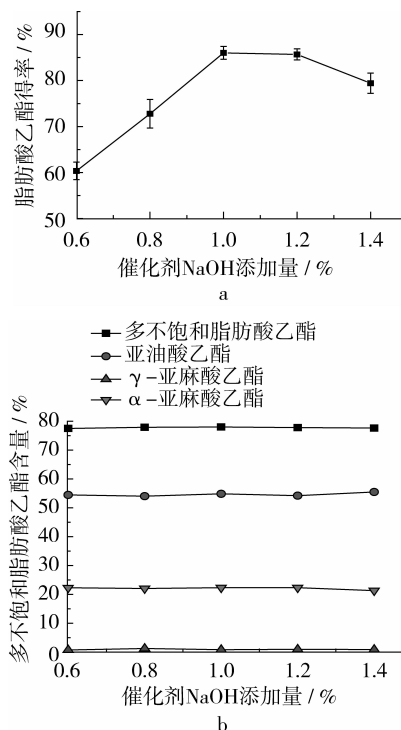


图2 催化剂NaOH添加量对多不饱和脂肪酸乙酯得率(a)及含量(b)的影响

从图2可以看出,随着NaOH添加量逐渐升高,脂肪酸乙酯得率逐渐提高,当NaOH添加量达到1%时,脂肪酸乙酯得率达到最高,并保持平缓,当NaOH添加量超过1.2%时,脂肪酸乙酯得率下降。这可能是由于碱性催化剂过多,会与甘油三酯脂肪

酸发生皂化反应,增加催化剂耗用量,使乙酯得率降低。随着 NaOH 添加量的增加,多不饱和脂肪酸的乙酯含量无明显变化,保持在 78% 左右。综上所述,选择催化剂 NaOH 添加量为 1%。

2.1.3 反应温度对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯化工艺的影响

反应温度对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯化工艺的影响结果见图 3。

在脂肪酸乙酯化过程中,反应温度是一个重要影响因素,一般温度范围选择 60~80 ℃。从图 3 可以看出,随着反应温度的逐渐升高,脂肪酸乙酯得率逐渐提高,在 70~80 ℃时趋于平缓,因为无水乙醇的沸点在此范围内,因此呈气液两相状态,有利于物料充分混合,从而提高乙酯得率^[3]。随着温度的增加,多不饱和脂肪酸的乙酯含量无明显变化。综合考虑,选择反应温度为 70 ℃。

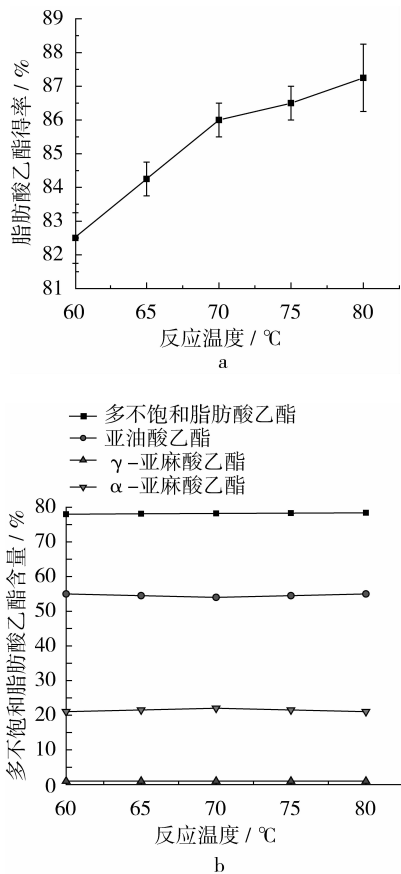


图 3 反应温度对多不饱和脂肪酸乙酯得率(a)及含量(b)的影响

2.1.4 反应时间对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯化工艺的影响

反应时间对火麻油多不饱和脂肪酸乙酯化工艺的影响结果见图 4。

从图 4 可以看出,随着反应时间的延长,脂肪酸

乙酯得率在 0~30 min 范围内显著提高,但在 30 min 后趋于平缓。多不饱和脂肪酸的乙酯含量随时间的延长无明显变化。因此,考虑试验的成本和效率,选择反应时间为 30 min。

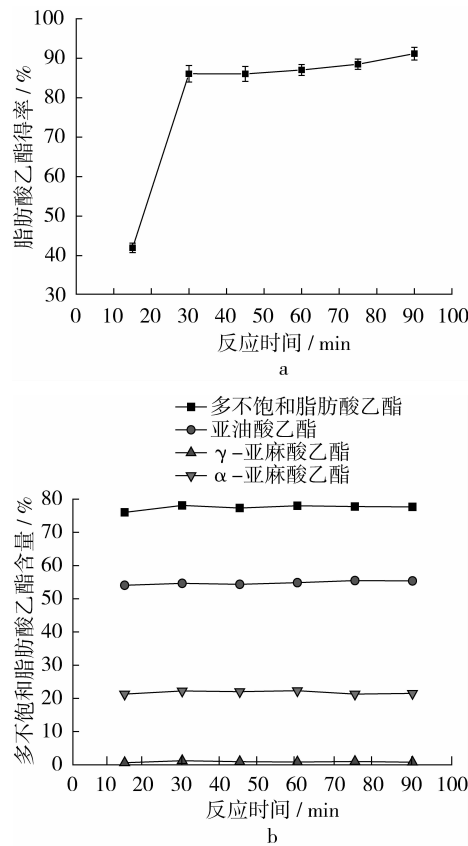


图 4 反应时间对多不饱和脂肪酸乙酯得率(a)及含量(b)的影响

2.2 火麻油乙酯化多不饱和脂肪酸含量及组成测定

为了考察乙酯化是否存在 PUFAs 酯化不完全的问题,采用气相色谱法分析多不饱和脂肪酸乙酯化交换反应产物,测定其 PUFAs 组成及含量,结果与按标准方法气相色谱法分析测定的 PUFAs 组成及含量基本一致,结果见表 1、图 5 及图 6。

表 1 标准方法和酯交换反应法测定的 PUFAs 组成 %

多不饱和脂肪酸	标准方法测定结果	乙酯化测定结果
亚油酸	55.74	54.85
γ -亚麻酸	0.83	0.83
α -亚麻酸	21.11	22.33
合计	77.68	78.02

2.3 火麻油脂肪酸乙酯产物分子蒸馏工艺的优化

2.3.1 一级分子蒸馏

根据分子蒸馏工艺参数,分别固定蒸馏压力为 0.1、2.0、3.0 Pa,依次采用蒸馏温度 80、90、100、110、120 ℃,考察蒸馏温度对火麻油 PUFAs 乙酯回

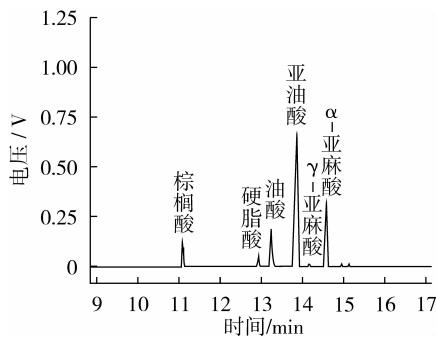


图 5 标准法测定火麻油脂肪酸气相色谱分析图

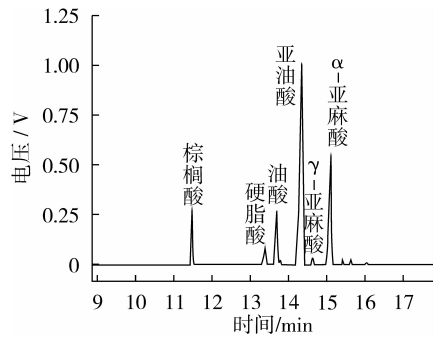


图 6 火麻油酯化脂肪酸气相色谱分析图

收率和火麻油 PUFA_s 乙酯含量的影响,结果见图 7 ~ 图 9。

由图 7a、8a、9a 可知,在 0.1 Pa、2.0 Pa、3.0 Pa 的真空度下,火麻油 PUFA_s 乙酯产物的回收率随温度的升高逐渐降低,这是由于随着蒸馏温度的增加,化合物的分子自由程增加,原料重组分中的 PUFA_s 会更易进入轻组分,导致重组分得率减少。

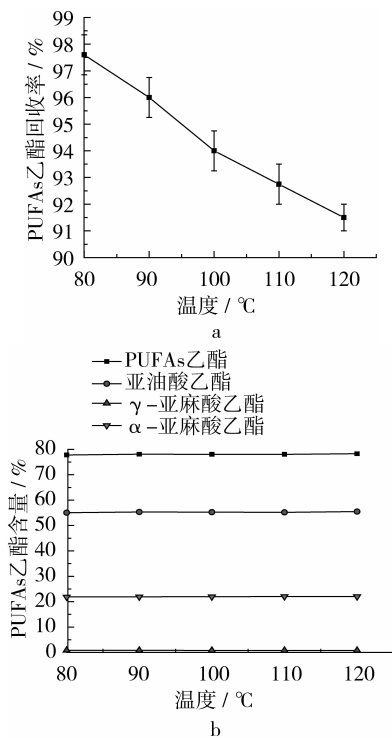


图 7 0.1 Pa 时蒸馏温度对 PUFA_s 乙酯回收率(a)及含量(b)的影响

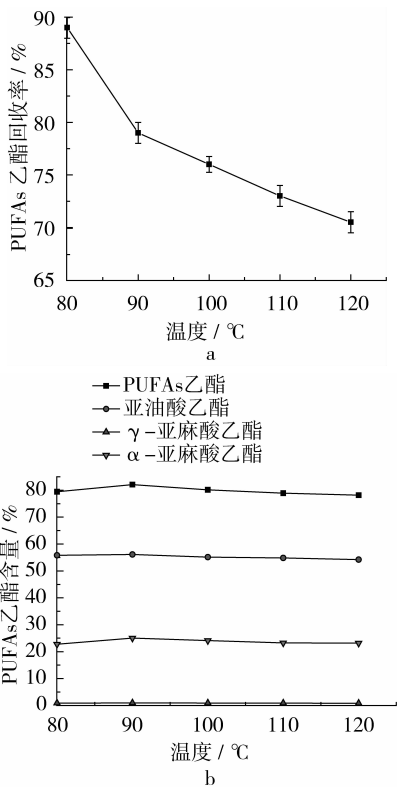


图 8 2.0 Pa 时蒸馏温度对 PUFA_s 乙酯回收率(a)及含量(b)的影响

由图 7b 可知,在真空度 0.1 Pa 的真空度下,火麻油 PUFA_s 乙酯产物含量几乎没有变化,保持在 78% 左右,几乎没有分离纯化效果。这可能是由于真空度太低,重组分中的 PUFA_s 的沸点也迅速降低,被蒸馏出去的速度迅速加大,从而没有纯化效果^[11]。

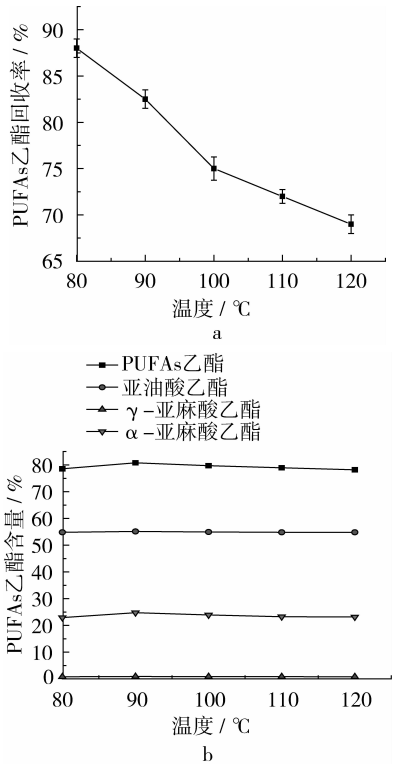


图 9 3.0 Pa 时蒸馏温度对 PUFA_s 乙酯回收率(a)及含量(b)的影响

由图8b和9b可知,PUFAs在真空度为2.0 Pa、蒸馏温度为90℃时,PUFAs乙酯含量提高到82.09%,回收率为79.28%;在真空度3.0 Pa,蒸馏温度90℃时,PUFAs乙酯含量提高到80.79%,回收率为82.12%。因此,在合适的真空度和温度下,分子蒸馏对火麻油PUFAs乙酯化产物有一定的分离纯化作用。

2.3.2 多级分子蒸馏

为得到纯度更高的产品,本实验考察了不同分离级数对PUFAs乙酯含量的影响。根据分子蒸馏工艺参数,比较了真空度不断降低、蒸馏温度不断升高时,经过4级蒸馏后,PUFAs的含量变化结果,如表2所示。

表2 不同分子蒸馏级数的PUFAs乙酯含量及回收率

分离级数	真空度/Pa	蒸馏温度/℃	PUFAs乙酯含量/%	PUFAs乙酯回收率/%
1级分子蒸馏	3.0	85	81.02	80.66
2级分子蒸馏	2.7	90	83.39	72.83
3级分子蒸馏	2.4	95	85.62	61.55
4级分子蒸馏	2.1	100	87.91	53.91

由表2可以看出,随着分离级数的增加,火麻油PUFAs乙酯产物含量逐步提高,由最初时的81.02%经过4级蒸馏之后上升到87.91%,但回收率随着分离级数的增加而逐渐减小,从80.66%下降到53.91%。由此可看出,单级分子蒸馏对火麻油PUFAs乙酯产物的提取率只能提高4%左右,而进行多级蒸馏操作后,随着分离级数增加,所得样品纯度越高,回收率随之降低。因此,在提取过程中,要综合考虑产品纯度和资源消耗来选择适当的分离级数。

3 结论

通过乙酯化工艺与分子蒸馏工艺相结合的方法提取火麻油多不饱和脂肪酸。单因素实验结果表明,采用无水乙醇添加量80 mL、NaOH添加量为1%、反应温度为70℃、反应时间30 min时,火麻油脂肪酸乙酯得率最高,且火麻油多不饱和脂肪酸保留最完整。分子蒸馏分离纯化火麻油PUFAs乙酯产物,实验结果表明,在真空度为2.0 Pa、温度为90℃时,具有一定的分离纯化效果,PUFAs含量提高到

82.09%,回收率为79.28%。多级分子蒸馏实验表明,经过4级蒸馏后PUFAs含量上升到87.91%,但回收率从80.66%下降到53.91%。分子蒸馏对火麻油PUFAs有较好的分离纯化效果,可作为其提纯的方法。

参考文献:

- [1] Oomah B D, Busson M, Godfrey D V, et al. Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil[J]. Food Chemistry, 2002, 76(1): 33-43.
- [2] Matthaus B, Brühl L. Virgin hemp seed oil: an interesting niche product[J]. European J. Lipid Science and Technology, 2008, 110(7): 655-661.
- [3] 傅红, 裴爱泳. 鱼油脂肪酸乙酯化工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2004(5): 27-30.
- [4] 刘润哲, 彭桦, 梅连平, 等. 脂肪酸乙酯的制备与纯化[J]. 粮食与食品工业, 2010, 17(5): 22-25.
- [5] 冯西平, 黄康胜. 分子蒸馏技术及其应用简述[J]. 科技创新导报, 2008(32): 2.
- [6] 冯武文, 杨村, 于宏奇. 分子蒸馏技术及其应用[J]. 化工进展, 1998(6): 22-26.
- [7] 王思寒. 沙棘籽油分离富集不饱和脂肪酸的工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [8] 吕从锦. 甜杏仁油中多不饱和脂肪酸的富集研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2011.
- [9] 傅红, 裴爱泳. 分子蒸馏法富集鱼油 ω -3脂肪酸[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(3): 156-159.
- [10] 傅红, 裴爱泳. 分子蒸馏法制备鱼油多不饱和脂肪酸[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(6): 617-621.
- [11] 郑郊, 许松林. 分子蒸馏提纯 α -亚麻酸的研究[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(1): 25-28.
- [12] Liang J H, Hwang L S. Fractionation of squid visceral oil ethyl esters by short-path distillation[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(7): 773-777.
- [13] Rossi P C, Pramparo M C, Gaich M C, et al. Optimization of molecular distillation to concentrate ethyl esters of eicosapentaenoic (20:5 ω -3) and docosahexaenoic acids (22:6 ω -3) using simplified phenomenological modeling[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(8): 1452-1458.
- [14] 李婷婷, 吴彩娥, 许克勇, 等. 分子蒸馏技术富集猕猴桃籽油中 α -亚麻酸的研究[J]. 农业机械学报, 2007, 38(5): 96-100.
- [15] 刘颖. 功能性油脂分子蒸馏分离及其化学成分分析研究[D]. 天津: 天津大学, 2006. 完