

尿素包合物固相中回收脂肪酸的工艺研究

胡小泓, 张新才, 周临桃, 朱小波, 邓淑仪
(武汉工业学院食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘 要: 采用浸出法、直接酸解法、浸出后酸解法回收茶油和亚麻油尿素包合物固相中的脂肪酸, 并将三种回收方法进行了比较。在实验中根据酸的浓度、温度对得率、酸价和 碘价的影响进行了分析。通过对包合前、包合后以及包合物固相中脂肪酸成分的色谱分析, 得出在尿素包合物固相中, 饱和与单不饱和脂肪酸的纯度有了很大提高。茶油中油酸的含量由原来的 66.99% 上升至 70.96%, 亚麻油中油酸的含量由原来的 15.35% 上升至 31.75%。实验得出经尿素包合后的脂肪酸, 不易氧化。

关键词: 茶油; 亚麻油; 尿素包合物固相; 回收; 脂肪酸

Study on the Process of Recycling the Fatty Acid from the Solid Phase of Urea Clathrate

HU Xiao-hong, ZHANG Xin-cai, ZHOU Lin-tao, ZHU Xiao-bo, DENG Shu-yi
(College of Food Science and Technology, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The methods of extraction, direct acidolysis and to recycle fatty acid following extracting from the solid phase of tea oil urea clathrate and flax oil urea clathrate were studied. The three recycling methods were compared. According to the difference of the acid concentration and the temperatures, the experiment results of the recycling rate acid value and iodine value were analysed. With the chromatographic method, through the analysis of the fatty acid ingredient before urea clathrate. After urea clathrate and in the solid phase of urea clathrate, the purity of saturated fatty acid and un-saturated fatty acid in the solid phase urea clathrate increased greatly. The oleic acid content in the tea oil increased from 66.99% to 70.96%. While the oleic acid content in the flax oil increased from 15.35% to 31.75%. The experiments showed that the fatty acid after urea clathrate was not easy to develop oxidation.

Key words: tea oil; flax oil; urea clathrate recycling fatty acid

中图分类号: Q623.61

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)11-0141-04

尿素包合法是近年来应用分离植物油中饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸的一个重要研究手段^[1,2]。尿素包合法的基本特点是可以把脂肪酸混合物按脂肪酸不饱和程度的差异进行分离, 其显著的优势在于研究设备简单, 药品试剂比较便宜, 并且操作方便^[3~5]。尿素包合法一般在较低的温度下进行, 能比较完整保留其营养和生物活性^[6,7]。此法最大的优点是单不饱和脂肪酸在尿素包合物形成后, 可保护双键不受空气氧化。因此, 尿素包合法越来越引起国内外研究者的重视^[8,9]。

经尿素包合后富集分离出多不饱和脂肪酸, 而在尿素包合物固相中存在大量的饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸。目前对富集多不饱和脂肪酸的工艺已有较多的研究, 而如何回收尿素包合物固相中的脂肪酸报道较少。

经分析, 在尿素包合物固相中, 主要为油酸和饱和脂肪酸。特别是油酸, 它可作为许多新技术领域的原材料, 是构成天然油脂和机体脂质的一种主要脂肪酸, 并且是机体脂质的主要成分^[10]。可作为药品, 化妆品, 生物工程和电子技术等领域的新材料。所以, 从尿素包合物固相中回收脂肪酸, 不但可以达到资源再利用的效果, 而且可以提高饱和脂肪酸和油酸的纯度, 具有可观的经济价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

茶油尿素包合物固相: 茶油皂化后经尿素包合, 分离出液相后得到包合物固相。

亚麻油尿素包合物固相: 亚麻油皂化后经尿素包

收稿日期: 2004-11-17

作者简介: 胡小泓(1953-), 女, 高级工程师, 研究方向为油脂与植物蛋白加工工艺。

合, 分离出液相后得到包合物固相。

六号溶剂油: 湖北安陆天星食品有限公司提供。
浓盐酸、无水硫酸钠均为分析纯。

1.2 主要实验仪器和设备

8302 型电热恒温水浴锅、ZFQ85-A 旋转蒸发器, SH2-D 循环水多用真空泵、AB204-N 梅特勒电子天平、减压浓缩装置、GC122 气相色谱仪、浸出装置。

1.3 实验方法

从尿素包合物固相中回收脂肪酸, 采用了三种方法: 浸出法、直接酸解法和浸出后酸解法。

1.3.1 浸出法工艺流程

↓ 六号溶剂
尿素包合物固相 → 浸出罐 → 混合脂肪酸 → 蒸发 → 脂肪酸

尿素包合物

称取 20g 尿素包合物固相装入浸出罐内, 加入六号溶剂油, 料液比为 1:1.5, 开启超级恒温水浴装置使浸出温度保持在 50℃, 浸出三次, 每次 15min, 将得到的混合油经蒸发除去溶剂得到脂肪酸。

1.3.2 直接酸解法工艺流程

↓ 六号溶剂
尿素包合物固相 → 稀酸热解 → 母液 → 混合油 → 水洗 →
↓ 无水硫酸钠 下层液
中性混合油 → 抽滤 → 滤液 → 旋转蒸发 → 回收脂肪酸

称取 20g 尿素包合物固相加入 15% 的稀盐酸。固液比为 1:3, 置于 50℃ 的水浴中搅拌, 直至尿素包合物完全溶解。加入六号溶剂油进行萃取。得到混合油, 再水洗至中性, 加入无水 Na_2SO_4 吸水干燥, 经抽滤后蒸出溶剂, 得到脂肪酸。

1.3.3 浸出后酸解法工艺流程

↓ 六号溶剂 ↑ 六号溶剂
尿素包合物固相 → 浸出罐 → 混合脂肪酸 → 蒸发 → 脂肪酸
↓ 六号溶剂
尿素包合物 → 稀酸热解 → 母液 → 混合油
↓ 无水硫酸钠 下层液
→ 水洗 → 中性混合油 → 抽滤 → 滤液 → 蒸发 → 回收脂肪酸

称取 20g 尿素包合物固相装入浸出罐内, 加入六号溶剂, 料液比为 1:1.5, 开启超级恒温水浴, 温度保持在 50℃, 浸出三次, 每次 15min, 将得到的混合油经蒸发后除去溶剂得到脂肪酸。再将经浸出后的尿素包合物加入 15% 的稀盐酸溶液。固液比为 1:3, 置于 50℃ 的水浴中搅拌, 直至尿素包合物完全溶解。加入六号溶剂油进行萃取。得到混合油, 再水洗至中性, 加入无水 Na_2SO_4 吸水干燥, 经抽滤后蒸出溶剂, 得到脂肪酸。

2 结果与讨论

2.1 三种实验结果对比分析

尿素包合物固相经三种方法回收得到的结果见表 1, 三种不同工艺脂肪酸得率见图 1。

表 1 三种方法的结果分析
Table 1 Analysis of result among three methods

尿素包合物	亚麻油 (g)	碘价 (gl/100g油)	茶油 (g)	碘价 (gl/100g油)
浸出法	1.5	173.45	0.1	
酸解法	3.4	133.58	4.3	74.74
浸出后酸解法	2.5	105.42	4.2	72.18

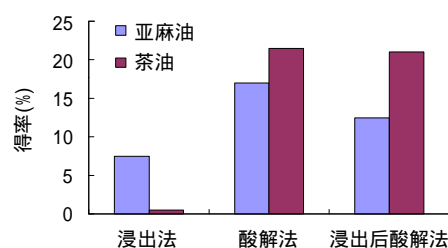


图 1 三种不同工艺得率对照

Fig.1 The comparison of recycle rate in three different technologies

从表 1 和图 1 可以看到: 浸出法回收茶油尿素包合物的得率最低, 说明尿素的包合率很高, 基本上已将饱和脂肪酸和油酸分离出来。亚麻油脂肪酸的不饱和度, 能被包合的脂肪酸较少, 大部分仍留在混合脂肪酸内, 在尿素降温过程中, 一层层以晶体形式析出时, 层与层之间, 晶体与晶体之间都存在着较大的物理吸附, 所以浸出法能得到部分脂肪酸, 这部分脂肪酸主要是多不饱和脂肪酸, 故测得的碘价最高, 为 173.45。从尿素中直接酸解出的脂肪酸含有吸附在尿素外表的多不饱和脂肪酸和已被包合住的饱和度较高的脂肪酸, 故测得的碘价是居中, 为 133.58。而经浸出后酸解的尿素包合物, 我们将尿素外层附着的不饱和脂肪酸先浸出来后, 解析出来的脂肪酸以饱和度较高的脂肪酸为主, 故测得的碘价是最小的, 为 105.42。

2.2 酸浓度对回收效果的影响

酸浓度对回收效果的影响见表 2。

表 2 酸浓度对回收效果的影响
Table 2 Effect of consistency of acid on recoverable result

序号	酸浓度 (%)	茶油 (g)	碘价 (gl/100g油)	亚麻油 (g)	碘价 (gl/100g油)
1	0	6.0	87.5	5.0	141.4
2	2	5.2	86.6	4.9	135.3
3	5	5.2	80.8	4.9	136.5
4	8	4.8	81.9	4.0	135.5
5	10	4.3	77.0	3.9	138.3
6	15	4.3	74.7	3.4	133.5

不同浓度的酸对茶油和亚麻油的得率影响见图2。

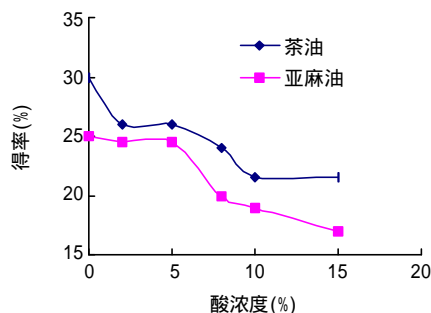


图2 酸浓度对得率影响

Fig.2 Effect of acid concentration on recycle rate

从表2和图2可以看出,随着酸浓度的增加,得率减小,碘值也降低。因此在回收脂肪酸时,使用热水使得得率增加,用稀酸可减小碘值使饱和酸含量增加。

2.3 温度对回收效果的影响

采用直接酸解法(盐酸浓度为2%)回收茶油尿包物固相中的脂肪酸,温度对回收率效果的影响见表3。

表3 温度对回收率效果的影响

Table 3 Effect of temperature on recovery rate

序号	温度(℃)	得率(%)	碘价(gI/100g油)
1	20	25	86.5
2	30	26.5	86.6
3	50	26	84.8
4	80	25.5	85.1

从表3可以看出,温度对尿素包合物的回收率影响不大,在操作中可不考虑,一般选择温度为30℃左右。

2.4 尿素包合物放置时间对氧化稳定性的影响

将包合好的茶油和亚麻油尿素包合物固相分两种方法进行处理,再分别进行酸价和过氧化值的测定。茶油尿素包合物不经过浸出处理,直接放置于空气中。而亚麻油包合物分两种情况,一种是先浸出后再放置,另一种是不进行浸出而直接放置。将三种包合物在30~36℃下放置一段时间后,进行酸价和过氧化值的测定。表4为尿素包合物放置时间对酸价和过氧化值影响。

三种不同处理方法的尿素包合物固相放置时间对酸价和过氧化值的影响见图3、4所示。

从表4和图3、4可知,茶油和亚麻油(已浸出)尿素包合物固相放置一段时间以后,过氧化值以及酸价的变化不大,而相反未经浸出的亚麻油由于其表面吸附着较多的多不饱和脂肪酸,当暴露放置在空气当中时,表面的一层脂肪酸被氧化导致酸价由开始的115.40上升至后来的174.06,过氧化值也由9.69上升至18.4,这也说明当脂肪酸分子被尿素包合后,其双键已得到很好的保护,不易在空气中氧化,从而说明尿素包合后对脂肪酸具有保护功能。

表4 尿包物放置时间对酸价和过氧化值影响

Table 4 Effect of putting time of Urea-Inclusion on AV and POV

放置时间(d)	油样	过氧化值(meq/kg)	酸价(mgKOH/g油)
0	茶油	6.97	162.50
	亚麻油(未浸出)	9.69	115.40
	亚麻油(已浸出)	15.39	113.83
5	茶油	8.25	176.00
	亚麻油(未浸出)	14.06	132.27
	亚麻油(已浸出)	14.45	109.99
15	茶油	9.06	169.64
	亚麻油(未浸出)	15.97	157.64
	亚麻油(已浸出)	15.43	112.61
28	茶油	9.99	167.40
	亚麻油(未浸出)	18.40	174.06
	亚麻油(已浸出)	16.65	110.55

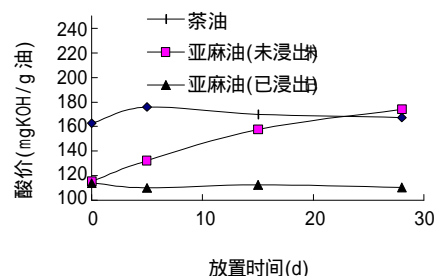


图3 三种样品放置时间对酸价的影响

Fig.3 Effect of putting time of three samples on AV

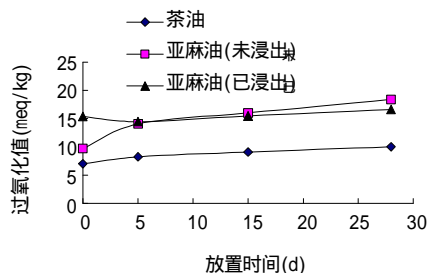


图4 三种样品放置时间对过氧化值的影响

Fig.4 Effect of putting time of three samples on POV

2.5 尿素包合物脂肪酸组成分析

通过对茶油和亚麻油尿素包合,其各部分的脂肪酸组成发生了改变。茶油尿素包合物脂肪酸组成见表5,亚麻油尿素包合物脂肪酸组成见表6。

从表5表6可见经尿素包合以后,不饱和脂肪酸的组成有很大的提高,如茶油中亚油酸的含量由原来的

表5 茶油尿素包合物脂肪酸组成

Table 5 Composition of Teaseed Oil Urea-Inclusion fatty acid

脂肪酸	茶油脂肪酸的组成(%)	富集后脂肪酸组成(%)	包合物固相中脂肪酸组成(%)
C _{16:0}		1.68	
C _{18:0}	8.60	2.82	
C _{18:1}	66.99	27.43	70.96
C _{18:2}	22.52	60.42	19.72
C _{20:0}	1.91	7.6	9.32

表6 亚麻油尿素包合物脂肪酸组成
Table 6 Composition of Flax Oil Urea-Inclusion fatty acid

脂肪酸	亚麻油脂肪 酸组成(%)	富集后脂肪 酸组成(%)	包合物固相中脂肪 酸组成(%)
C _{16:0}	10.10	0.72	
C _{18:1}	15.35	2.29	31.35
C _{18:2}	16.26	10.30	29.47
C _{18:3}	57.38	86.69	38.78

22.52%上升至60.42%，亚麻油中亚麻酸的含量由原来的57.38%上升至86.69%。而在回收的尿素包合物中，由于将多不饱和脂肪酸分离出去，在尿素中主要存在的是饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸。因此，它们的含量也有了很大的提高。茶油中油酸的含量由原来的66.99%上升到70.96%，亚油酸的含量由原来的22.52%降到19.72%。亚麻油中油酸的含量由原来的15.35%上升到31.75%，而亚麻酸的含量由57.38%降至38.78%，这与理论上论述的是相符的。

3 结 论

3.1 通过以上实验得出，油脂脂肪酸组成的不同，对尿素包合物固相回收的方法也不同，对于饱和和单不饱和脂肪酸高的茶油尿素包合物回收宜采用直接酸解法，而对多不饱和酸高的亚麻油尿素包合物回收宜采用浸出后酸解法。这样即可提高得率又可提高脂肪酸的纯度。
3.2 酸解时，如要提高得率，可适当降低盐酸浓度；要提高饱和酸和单不饱和酸的纯度，可适当增加盐酸的浓度。

3.3 经尿素包含后的脂肪酸，氧化稳定性好。特别是亚麻油包合物固相，在高温下放置一段时间后，过氧化值和酸价上升不大。

3.4 如果要得到高纯度的油酸，可以进一步进行尿素包含，再回收，这样可提高油酸的纯度。

参考文献：

- [1] 翁新楚,董新伟,任国谱.尿包法在脂类分离技术中应用[J].中国油脂,1994,19(6):40-44.
- [2] 赵文斌,王航宇.红花籽油混合脂肪酸制备及多不饱和脂肪酸富集[J].粮食与油脂,2002,(3):4-5.
- [3] 赵人俊,郑幼霞.月苋油中r-亚油酸富集研究[J].中国粮油学报,1995,10(2):44-47.
- [4] 胡小泓,潘成杰,王超,等.苏子油中多不饱和脂肪酸的富集工艺研究[J].适用技术市场,2000,(9):20-22.
- [5] 张艳平,王维华.苏子油中不饱和脂肪酸的富集研究[J].郑州粮食学院学报,2000,21(1):47-49.
- [6] H.Traitle,H.J.Wille,A.Stude.Fractionation blackcurrant seed oil[J].JAOCS,1998,65.(5).
- [7] Gerald P McNeill,Chris Ravlins,Anne C Peilow.Enzymatic enrichment of conjugated linoleic acid isomers and incorporation into triglycerides[J].JAOCS,1999,76(11):1265-1269.
- [8] 崔凯,丁霄霖.苏子油中不饱和脂肪酸的富集研究[J].中国油脂,1996,21(6):35-36.
- [9] 朱世云,包宗宏,云志.尿素包含法富集鱼油中的EPA和DHA的研究[J].中国油脂,1998,23(3):55-57.
- [10] 吕恩雄.高纯度油酸的制取和应用[J].中国油脂,1991,(6):61-62.



美研制出食品保质检测新装置

美国科学家研制出一种全新的集成电路检测器，它能够测出某种食品的变质时间，从而使食品保质检测更加科学，费用更为节省。

这种食品保质检测新装置由传感器和扫描器构成，其能量来自扫描器发出的无线电波。传感器的主要材料是铅，包装食品时，将它一同置于食品盒内。在对食品进行保质检测时，检测人员只需将扫描器对准食品发射无线电波，就像用光扫描器扫描商品上的条形码一样，扫描器发出的无线电波信号会使食品产品震动，同时发出乐谱波。乐谱波先反射到食品盒的盒壁上，然后再传导给传感器。通过用标准的数据库标定震动程度、震动传导的时间和乐谱波的传导速度，瞬间即可确定所检测的食品发生变质的时间，其检测的结果相当准确。

经试验，该新装置有很强的辨别功能，不仅能分辨新鲜食品和变质食品，而且能将含气或不含气的饮料与矿泉水区别开来。