

文章编号 :1009-038X(2002)06-0617-05

分子蒸馏法制备鱼油多不饱和脂肪酸

傅红, 裘爱咏

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:研究了多级分子蒸馏法提取深海鱼油中多不饱和脂肪酸的工艺方法,通过对压力和温度的控制得到不同多不饱和脂肪酸含量的各级鱼油产品,当蒸馏温度为 110 ℃ 以上,蒸馏压力为 20 Pa 以下时,经过三级串联分子蒸馏,得到高碳链不饱和脂肪酸质量分数为 90.96% 的鱼油产品,并用气相色谱法测定了产品的脂肪酸组成,分析了产品的理化指标.

关键词:多不饱和脂肪酸;乙酯化鱼油;分子蒸馏

中图分类号:TS 225.2⁺4

文献标识码:A

Preparation of Polyunsaturated Fatty Acids from Fish Oil with Molecular Distillation

FU Hong, QIU Ai-Yong

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Technique of polyunsaturated fatty acids from fish oil with molecular distillation was studied, different polyunsaturated fatty acids contents were acquired by controlling pressure and temperature. When temperature was above 110 ℃ at a pressure below 20 Pa, the purity of polyunsaturated fatty acids was 90.96% with three steps linked molecular distillation. The composition of fatty acids was tested by GC method, and the quality indexes were analyzed.

Key words: polyunsaturated fatty acids; ethyl esters of fish oil fatty acids; molecular distillation

深海鱼油中富含多不饱和脂肪酸,典型的代表物是 ω -3 型不饱和脂肪酸中的二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)。现代医学证明,EPA 和 DHA 具有降低血脂和胆固醇、促进大脑神经和视网膜发育等重要生理功能^[1]。因此,用简单,低成本和规模化的工业方法提取鱼油中高纯度的多不饱和脂肪酸,特别是 EPA 和 DHA,成为研究的重点和发展趋势。目前工业上已广泛采用的提取方法主要是冷冻结晶法和尿素包合法,它们存在的

缺点是提取率低,容易对环境产生污染。分子蒸馏技术是一项较新的分离技术,它根据分子运动的平均自由程的差别,在极高的真空条件下,使液体在远低于其沸点的温度下分离,特别适合于像深海鱼油类的热敏性及易氧化物质的分离^[2]。分子蒸馏法能根据鱼油中的脂肪酸碳链长度和饱和程度的不同,在高真空条件下进行液相分离,不仅降低了待分离物的沸点,大大缩短分离时间,还可将鱼油脂肪酸分成以长碳链不饱和脂肪酸为主的重相和以

收稿日期 2002-04-20; 修订日期 2002-07-04.

作者简介:傅红(1970-),女,河北抚宁人,粮食油脂与植物蛋白工程博士研究生,讲师.

万方数据

碳链数目为 14, 16, 18 脂肪酸为主的轻相, 从而实现包括 EPA 和 DHA 为主要成分的重相富集^[3]。

在分子蒸馏提取鱼油多不饱和脂肪酸的工艺过程中, 根据脂肪酸的碳链长度不同和饱和程度不同, 不同的脂肪酸在特定的真空条件下具有不同的沸点^[4], 其沸点和压力的关系见图 1。利用对分子蒸馏温度和压力及流量的控制调节, 进行多级分子蒸馏, 可以得到含有不同 EPA 和 DHA 配比的产品, 以满足不同对象的使用要求。分子蒸馏技术制备鱼油中的多不饱和脂肪酸, 具有提取率高、环境污染小、易于工业化连续生产的特点, 发展前景良好。为此研究了多级分子蒸馏法提取深海鱼油中多不饱和脂肪酸的工艺方法, 用气相色谱法测定了产品的脂肪酸组成, 并对分子蒸馏产品和尿素包含产品的脂肪酸组成和理化指标进行了比较。

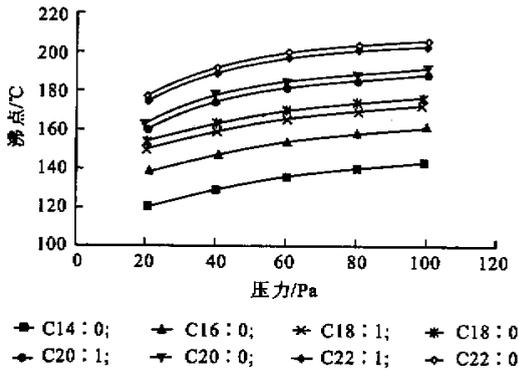


图 1 不同碳链脂肪酸的沸点和压力的关系

Fig. 1 The boiling points of fatty acids at different pressure

表 1 三级分子蒸馏时各级鱼油脂肪酸的质量分数和得率
Tab. 1 Purification of three grades molecular distillation fish oil

项 目	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{20:5}	C _{22:6}	总 PUFA	得率
鱼油乙酯原料油	10.44	22.32	3.38	11.00	31.86	
一级分子蒸馏重相	8.59	15.63	15.22	23.82	51.04	
一级分子蒸馏轻相	36.87	14.29	5.41	2.85		
二级分子蒸馏重相	0.34	4.53	14.66	36.61	75.76	
二级分子蒸馏轻相	17.17	19.57	13.50	10.89		
三级分子蒸馏重相	-	1.66	8.64	53.02	90.96	11.92%
三级分子蒸馏轻相	6.73	13.37	17.19	24.56		
尿素包含鱼油乙酯	2.07	1.93	3.31	54.36	79.77	14.28%

1.3 分析方法

水分及挥发物的测定方法: GB/T 5528-98《植物油检验水分及挥发物测定方法》;

1 材料与方法

1.1 实验材料

原料鱼油乙酯, 是新鲜鱼油经乙酯化工艺处理, 再经脱气、脱臭所得。

分子蒸馏设备采用广州汉维公司的 MD-S80 分子蒸馏设备。

1.2 实验方法

1) 鱼油乙酯化方法: 新鲜鱼油在碱性催化剂条件下和无水乙醇反应, 用水洗去除甘油等杂质。原料鱼油脂肪酸组成见表 1。

2) 多级分子蒸馏方法: 鱼油乙酯在不同的温度和压力下, 分别进行一级分子蒸馏、二级分子蒸馏和三级分子蒸馏, 采用的工艺是多级串联, 可以在各级得到不同纯度的多不饱和脂肪酸的鱼油乙酯, 其中 EPA、DHA 和总多不饱和脂肪酸含量不断提高。工艺过程如下:



分子蒸馏实验: 鱼油乙酯一级分子蒸馏每批进样量 200 g, 预脱气温度 50~70 °C, 预脱气压力 100 Pa。分子蒸馏塔温度可控制调节在 300 °C 以内, 精确度为 0.5 °C, 压力可控制调节在 0.1 Pa 至 100 Pa, 薄膜蒸馏刮板转速为 250~270 r/min; 由于物料流速控制和分子蒸馏设备的蒸发面积有关, 因此实验参照广州汉维公司推荐值, 物料流速约为 20 g/min。

色泽、气味的测定方法: GB/T 5525-98《植物油检验色泽、气味测定方法》;

酸价的测定方法: GB/T 5530-98《植物油检验

验酸价测定方法》;

碘价的测定方法 :GB/T 5532-98《植物油脂检验碘价测定方法》;

过氧化值的测定方法 :GB/T 5538-98《油脂过氧化值测定方法》;

脂肪酸的测定方法 :气相色谱仪 :Shimadzu GC-14B ,Tokyo ,Japan ;数据处理仪 :Shimadzu CR-6A ,Tokyo ,Japan.

氢火焰离子检测器 :EC-1000 ,30 m×0.32 mm 毛细管色谱柱 柱温 200 ℃ ,进样口温度 230 ℃ 检测器温度 230 ℃ ,载气流量为 3.0 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 一级分子蒸馏时温度与脂肪酸组成的关系

在大气压力为 0.5 Pa 时进行一级分子蒸馏 ,蒸馏温度和重相中鱼油脂肪酸组成的关系见图 2. 实验结果表明 ,在此压力下 ,当分子蒸馏温度为 110 ℃ 时 ,以豆蔻酸 C_{14:0}和软脂酸 C_{16:0}为代表的脂肪酸组分在重相中回落到最低值 ,而此时以 DHA C_{22:6}为代表的高碳链不饱和脂肪酸却为最大值 ,EPA C_{20:5}分子蒸馏温度为 100~130 ℃ 时 ,组分数值变化趋势不很明显.

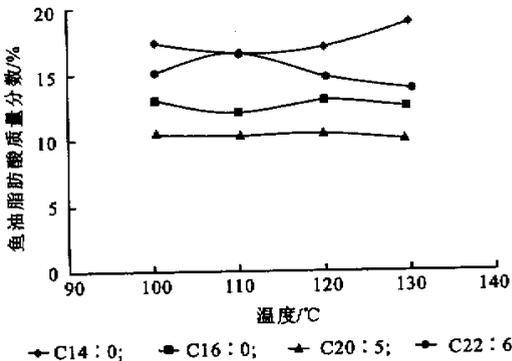


图 2 0.5 Pa 时蒸馏温度对鱼油脂肪酸组成的影响
Fig.2 Molecular distillation temperature vs composition of fatty acids under pressure 0.5 Pa

在大气压力为 5 Pa 时进行一级分子蒸馏 ,蒸馏温度和重相中鱼油脂肪酸组成的关系见图 3. 实验结果表明 ,在此压力下 ,当分子蒸馏温度为 110 ℃ 时 ,以豆蔻酸 C_{14:0}和软脂酸 C_{16:0}为代表的脂肪酸组分在重相中回落到最低值 ,而此时以 EPA C_{20:5}和 DHA C_{22:6}为代表的高碳链不饱和脂肪酸却为最大值 .

从以上两组实验结果可以看出 ,在分子蒸馏压力为 0.5 Pa 至 5 Pa 范围内 ,蒸馏温度为 110 ℃ 比

较合理 .由于待分离物是脂肪酸乙酯的混合体系 ,其相应的沸点应低于脂肪酸单体 .当蒸馏温度过低时 ,即使降低蒸馏压力 ,也不足以使大部分的碳链长度短于 C₁₈ 的脂肪酸从混合物液面上逃逸 ,影响分离效果 ;而蒸馏温度过高 ,不仅会导致高不饱和脂肪酸的氧化聚合 ,而且由于分子蒸馏过程是一个非平衡态的动态过程 ,部分碳链长度短于 C₁₈ 的脂肪酸会在较低的压力和较高的温度下蒸馏到重相中 ,使得重相中的高不饱和脂肪酸含量降低 ,不能得到满意的分离效果 .

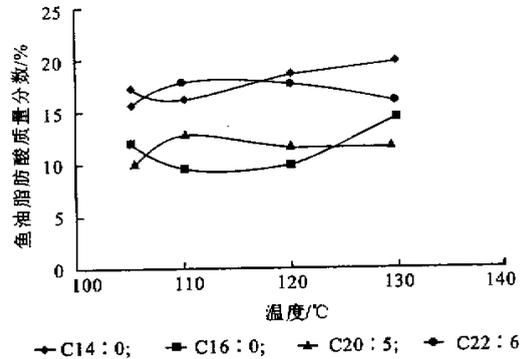


图 3 5 Pa 时蒸馏温度对鱼油脂肪酸组成的影响

Fig.3 Molecular distillation temperature vs composition of fatty acids under pressure 5 Pa

2.2 一级分子蒸馏时压力与脂肪酸组成的关系

在温度为 110 ℃ 时进行一级分子蒸馏 ,蒸馏压力和重相中鱼油脂肪酸组成的关系见图 4. 实验表明 ,蒸馏压力 10 Pa 时 ,以豆蔻酸 C_{14:0}和软脂酸 C_{16:0}为代表的脂肪酸组分在重相中回落到最低值 ,而此时以 EPA C_{20:5}和 DHA C_{22:6}为代表的高碳链不饱和脂肪酸却为最大值 .

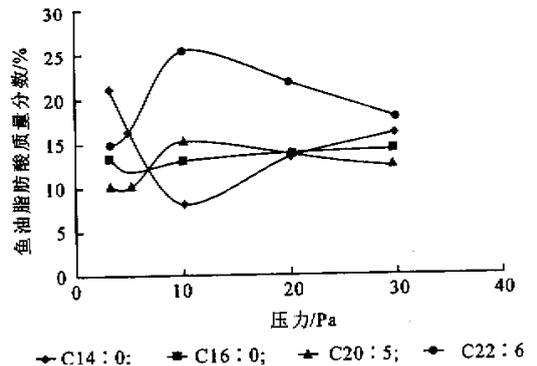


图 4 110 ℃ 时蒸馏压力对鱼油脂肪酸组成的影响

Fig.4 Molecular distillation pressure vs composition of fatty acids under temperature 110 ℃

在温度为 125 ℃ 时进行一级分子蒸馏 ,蒸馏压

力和重相中鱼油脂肪酸组成的关系见图5。实验表明,蒸馏压力20 Pa时,以豆蔻酸 $C_{14:0}$ 为代表的脂肪酸组分在重相中回落到最低值,而此时以 EPA $C_{20:5}$ 和 DHA $C_{22:6}$ 为代表的高碳链不饱和脂肪酸却为最大值。软脂酸 $C_{16:0}$ 在分子蒸馏温度为 $105\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,组分数值变化趋势不明显。

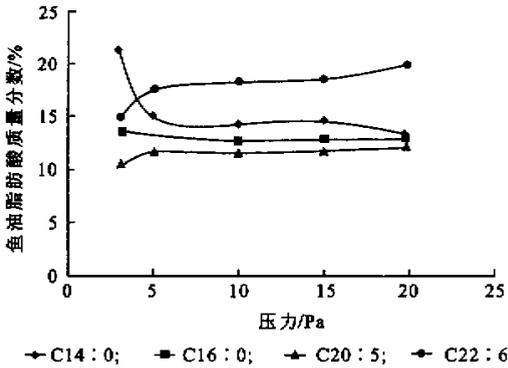


图5 125 °C时蒸馏压力对鱼油脂肪酸组成的影响

Fig.5 Molecular distillation pressure vs composition of fatty acids under temperature 125 °C

从以上两组实验结果可以看出,为了得到理想的富含高不饱和脂肪酸的产品,必须严格控制反应的条件,即一定的蒸馏温度对应一定的蒸馏压力,提高蒸馏温度必须相应地提高蒸馏压力。当蒸馏温度从 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,蒸馏压力也需相应提高 10 Pa,才能得到分离效果较好的产品。

2.3 三级分子蒸馏时各级鱼油脂肪酸的含量

根据以上的一级分子蒸馏实验数据,在一定的温度和压力下,采用了多级分子蒸馏工艺,其中最

理想的三级分子蒸馏,各级鱼油脂肪酸的质量分数见表1。其中,总多不饱和脂肪酸(总PUFA)的质量分数指气相色谱图上从花生四烯酸开始至DHA为止的所有二十碳不饱和脂肪酸及二十二碳不饱和脂肪酸。实验结果表明,三级分子蒸馏鱼油乙酯产品,碳链数在18以下的脂肪酸轻相组分在重相产品中所占比例为9.04%,而以EPA $C_{20:5}$ 和DHA $C_{22:6}$ 为代表的高碳链不饱和脂肪酸在重相中高达90.96%,其质量分数比用尿素包合法制备的鱼油产品高出11.19%。在三级串联分子蒸馏中,第三级分子蒸馏重相的得率为鱼油乙酯原料量的11.92%。

EPA具有抑制血小板凝聚、减少血栓形成的主要功能,在防治心血管疾病上有显著疗效,而DHA不仅能够促进脑神经细胞的发育,对于胎儿和发育中人脑的生长具有重要作用,而且能够促进青少年视神经的完善和发育。鉴于EPA和DHA在生理功能上的特点,根据多级分子蒸馏鱼油EPA和DHA含量的不同,能够开发出具有不同保健功能的鱼油产品,以满足各类人群的需要。

2.4 三级分子蒸馏时各级鱼油脂肪酸的理化指标

从表2可见,鱼油乙酯在分子蒸馏过程中,酸价和过氧化值基本恒定,由于各级分子蒸馏产品中多不饱和脂肪酸的增加,碘价呈上升趋势。产品的色泽和气味上也很理想,各项指标均优于采用尿素包和法生产的鱼油乙酯。需要说明的是,尿素包和鱼油乙酯可以通过脱臭工艺部分降低产品的过氧化值。

表2 三级分子蒸馏时各级鱼油脂肪酸的理化指标

Tab.2 Quality indexes of three grades molecular distillation fish oil

项 目	气味鱼腥味	色泽 Y×R	水分/%	酸价/(mg/kg)	碘 价 以 I 计	过氧化值/ (meq/kg)
鱼油乙酯原料油	强	10×7.5	0.2	1.25	107	70.11
一级分子蒸馏	弱	10×0.9	0.01	1.03	307	2.8
二级分子蒸馏	弱	10×0.1	0.01	1.01	323	2.4
三级分子蒸馏	弱	4×0.6	0.01	1.00	342	2.1
尿素包和鱼油乙酯	较强	10×1.6	0.01	1.05	325	36.32

3 结 论

多级分子蒸馏适用于从鱼油中制备富含EPA和DHA的多不饱和脂肪酸,在蒸馏中控制适宜的温度和压力等条件,可以得到各项理化指标均十分

理想的产品。和工业上普遍使用的尿素包合法相比,由于分子蒸馏法可以将色素和脂肪酸组分相互分离,克服了尿素包合法需要大量脱色剂和被包含的脂肪酸难以回收等缺点。采用分子蒸馏法制备鱼油多不饱和脂肪酸是理想的工业化生产方式。

参考文献:

- [1] CASIMIR C AKOH DAVID B Min. Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology[M]. England: Sheffield Academic Press Ltd, 1997: 463-493.
- [2] 喻健良, 翟志勇. 分子蒸馏技术的发展及研究现状[J]. 化学工程, 2001, 29(5): 70-74.
- [3] FRANK D. GUNSTONE. Lipid Synthesis and Manufacture[M]. Marcel Dekker Inc, New York, 1998: 39-40.
- [4] 李兆新, 李晓川, 冷凯良等. 鱼油中高度不饱和脂肪酸工业化提取技术的研究[J]. 中国海洋药物, 1999, 7(4): 21-28.

(责任编辑 杨勇)

(上接第 616 页)

参考文献:

- [1] DOERRY W. Replacement of potassium bromate in white and variety bread[J]. *Am Inst Baking Tech Bull*, 1991, 17(7): 1.
- [2] YAMAZAKI KATSUTOSHI, SOEDA *et al.* Process for obtaining a modified cereal flour[P]. US Patent. 6 106 887, 2000.
- [3] ANDO H, ADACHI M, UMEDA K, *et al.* Purification and characteristics of a novel transglutaminase derived from microorganism[J]. *Agric Biol Chem*, 1989, 53: 2613-2617.
- [4] 江波, 周红霞. 谷氨酰胺转胺酶对大豆 7S 蛋白质及肌球蛋白胶凝性质的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 20(2): 122-127.
- [5] ZHU Y, RINZEMA A, TRAMPER J. Microbial transglutaminase-A review of its production and application to food processing[J]. *Appl Microbial Biotech*, 1995, 44: 277-282.
- [6] 常中义, 江波, 王璋. 微生物谷氨酰胺转胺酶的应用进展[J]. 食品科学, 2000, 21(9): 6-7.
- [7] 王明伟. 谷物质测定与分析[M]. 北京: 中国商业出版社, 1997.
- [8] WEI DONG R C, HOSENEY. Effects of certain breadmaking oxidants and reducing agents on dough rheological properties[J]. *Cereal Chem*, 1995, 72(1): 58-64.

(责任编辑 杨勇)