

尿素包接法预浓缩 A-维生素 E 的试验研究

樊明涛^{1,2}, 吴守一¹, 马海乐¹

(11 江苏大学; 21 西北农林科技大学)

摘 要: 豆油脱臭馏出物含有丰富的维生素 E 和大量的游离脂肪酸, 是浓缩天然维生素 E 的优质原料, 但由于游离脂肪酸和维生素 E 在超临界 CO₂ 中具有相似的溶解度, 用超临界 CO₂ 萃取难以提高维生素 E 的浓度。尿素包接可除去脱臭馏出物中的大部分饱和和游离脂肪酸, 为超临界 CO₂ 萃取提供良好原料。试验结果表明, 尿素包接法预浓缩维生素 E 的效能主要和脱臭馏出物与尿素的摩尔比、溶解尿素的甲醇或乙醇的浓度有关, 两种试剂溶解尿素表现了相似的包接效果, 回流时间和温度对包接效果基本无影响。包接的最佳条件为, 豆油脱臭馏出物与尿素的摩尔比为 1:15, 溶剂为 95% 的乙醇, 60℃ 回流 10 min, 1~2 静置 6~8 h, 过滤除去包接物。尿素包接可使剩余物中 A₂ 维生素 E 的浓度从原料的 0.157% 上升到 1.162%, 包接物中含有较多与维生素 E 有相似溶解度的游离脂肪酸, 而 A₂ 维生素 E 的浓度仅为 0.11%~0.12%。以剩余物为原料, 利用超临界 CO₂ 萃取可将 A₂ 维生素 E 的浓度提高到 516% 以上。

关键词: 豆油脱臭馏出物; A₂ 维生素 E; 尿素包接法; 预浓缩

中图分类号: R977.12⁺ 5

文献标识码: A

文章编号: 1002-26819(2002)02-0106-04

维生素 E (生育酚) 除具有重要的生理功能以外, 也是迄今为止发现的唯一无毒的油脂类食品的天然抗氧化剂, 它由 A、B、C、D 生育酚和生育三烯酚等 8 种异构体组成, 都是色满的衍生物, 不溶于水, 溶于各种有机溶剂。虽然各种生育酚异构体的结构相似, 但其所具有的生理功能并不完全相同, 其中 A₂ 生育酚的生理活性和抗氧化活性最强。目前消费者喜爱使用天然抗氧化剂, 据估计世界范围内仅维生素 E 作为抗氧化剂年需要量超过 15 万 kg^[1]。自然界存在的 A₂ 生育酚都是 *d*2 型的, 广泛分布于一些植物组织中, 而目前市场上的维生素 E 制品中的 A₂ 生育酚多为人工合成产品, 为 *d*1 型, 其活性仅相当于天然 *d*2 型 A₂ 生育酚的 1/3^[2], 故近年来国际市场对天然 A₂ 生育酚的需求呈逐年上升的趋势。

豆油脱臭馏出物 (SDS) 是粗油经蒸馏脱酸脱臭时产生的副产物, 含有大量的游离脂肪酸、植物甾醇及丰富的维生素 E。维生素 E 以 A₂ 生育酚及 C₂ 生育酚为主, 并含有少量的 D₂ 生育酚, 因此, 豆油脱臭馏出物是提取、浓缩天然 A₂ 生育酚良好的原料之一。但由于豆油脱臭馏出物中含有的游离脂肪酸尤其是游离饱和脂肪酸和维生素 E 有着极为相似的溶解性质, 当采用超临界萃取、分子蒸馏等方法浓缩维生

素 E 时, 难以将它们与维生素 E 分开, 使得终产品维生素 E 的浓度仍较低, 影响产品的质量和价值。尿素在溶液中可以和脂肪族化合物生成六面体的结

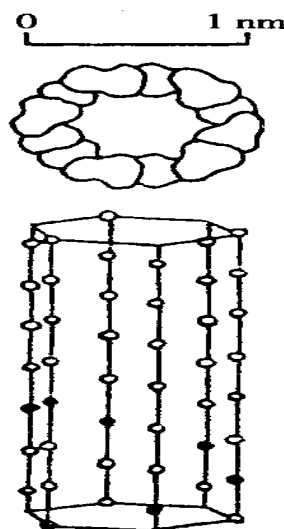


图 1 尿素包接物的结构

Fig 1 The structure of urea clathration

晶体 (如图 1 所示), 每个晶粒中含有 6 个分子的尿素, 它们各占棱形的一边 (图中用黑点表示), 螺距为 111 nm, 直径为 812 nm, 脂肪酸即被包接在该框架内^[3], 而维生素 E 由于分子较大及含有支链, 不会和尿素形成包接化合物。当溶液温度降低时, 尿素包接化合物则结晶析出, 从而将这些化合物除去, 使维生素 E 的浓度得以提高, 更重要的是为其它方法进一步浓缩维生素 E 提供了良好的原料。目前国内外在这方面的研究报道甚少, 本文就尿素包接的最佳工

收稿日期: 2001210209 修订日期: 2002201203

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK99112)

作者简介: 樊明涛 (1963-), 男, 博士后, 副教授, 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌, 712100。现正在江苏大学食品科学与工程博士后流动站从事超临界二氧化碳萃取维生素 E 的研究工作。E-mail: mingtaofan@163.net

艺条件进行了一些基础研究, 以期为生产服务。

1 材料与方法

111 试验材料

豆油脱臭馏出物购自江苏泰兴大豆油厂, 尿素为市售农用尿素, 乙醇和甲醇为分析纯试剂。

112 尿素包接方法

先用一定浓度和体积的甲醇或乙醇溶解尿素, 并保温到 60℃, 然后将一定摩尔的豆油脱臭馏出物(事先在水浴保温到要求的温度)加入, 回流一定时间至溶液澄清, 再将其置于 1~2℃冰箱中 6~8 h 即有大量的沉淀析出, 过滤, 滤液用旋转真空蒸馏器回收溶剂后用 60℃热水反复洗涤直至油相清亮, 称重并分析。沉淀(包接物)用 60℃热水溶解后静置, 分离油相后再洗涤至油相清亮, 称重并分析。洗涤水用于回收尿素。

113 分析方法

酸度值采用氢氧化钾滴定方法进行^[4], 生育酚采用 HPLC 法分析, 分析条件为: 反相色谱柱 30 cm × 0.13 cm, 510 型高压输液泵, 481 型数字处理机, 80%~95% 的甲醇水溶液, 1~2 mL/min, 纸速 1 cm/min, 紫外检测器, 吸收波长 270 nm; 脂肪酸采用气相色谱法分析, 2 m × 3 mm 玻璃色谱柱, 6% DEGS 固定相, 柱温 195℃, 汽化室温度 250℃, 检测器温度 250℃, 检测器 FID, 载气为氮气, 50 mL/min,

氢气 13172 N² cm², 空气 11176 N² cm²。得率为所得质量与所用原料之比。

2 试验结果与分析

211 豆油脱臭馏出物与尿素摩尔比对包接效果的影响

表 1 为豆油脱臭馏出物与尿素不同摩尔比的包接结果。从表中可以看出, 随着包接混合物中尿素摩尔浓度的增加, 包接部分的得率、酸值也相应地增大, 而在非包接部分, 得率、酸值呈相反的变化趋势。当脱臭馏出物与尿素的摩尔比例达到 1:15 时, 包接部分得率、非包接部分 A₂维生素 E 含量达到最大值, 再增加溶液中尿素的比例, 包接物得率、非包接部分 A₂维生素 E 的含量不再增加。饱和脂肪酸(硬脂酸、棕榈酸)和高度不饱和脂肪酸(亚麻酸)在包接和非包接部分的含量相当稳定, 不随着脱臭馏出物与尿素摩尔比的变化而变化。而对于饱和度稍低的油酸和亚油酸而言, 随着包接混合物中尿素比例的增加, 它们的含量在包接部分增加, 在非包接部分有所下降, 这也引起包接和非包接两部分酸度的类似变化。比较包接部分和非包接部分脂肪酸成分便会发现, 饱和脂肪酸的大部分被尿素包接, 非包接部分饱和脂肪酸的含量较小, 说明饱和脂肪酸优先与尿素形成稳定的包接物, 这一结果与前人的研究结论相似^[5]。

表 1 不同尿素与馏出物摩尔比对包接效果的影响
Table 1 The effect of different molar ratios of urea to SDS on inclusion result

摩尔比	包接部分/%									非包接部分/%							
	得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻		得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻
5:1	61152	0111	68142	2152	13117	18127	43118	5114		28152	1108	92130	0142	4102	9127	48117	4134
10:1	67168	0114	71167	2133	14126	20132	44188	5113		24172	1142	90117	0148	3192	8139	43139	4133
15:1	72180	0113	74133	2133	14149	23102	47137	5159		20144	1162	87130	0147	3103	6106	39180	4101
20:1	72168	0113	75118	2125	14178	24111	48101	5177		18151	1158	87141	0145	4110	6118	38118	4191

表中: 得——得率, V_E——A₂维生素 E, 酸——酸值, 单位为 mg · KOH/g。样品, 硬——硬脂酸, 棕——棕榈酸, 油——油酸, 亚——亚油酸, 麻——亚麻酸。表 2, 3, 4 符号相同。

212 不同溶剂对包接效果的影响

用甲醇或乙醇作为尿素溶剂对包接效果没有显著的影响, 从表 2 可以看出, 在相同脱臭馏出物与尿素摩尔比时, 两种溶剂获得的包接和非包接部分所测各项指标基本相同, 这一点与前人的研究结果有所不同。前人研究认为, 当脱臭馏出物中油酸含量大于 15% 时, 以甲醇作为溶剂比乙醇作为溶剂效果更

好^[6]。本试验所用脱臭馏出物含油酸 19.145%, 用甲醇和乙醇作溶剂所得结果无差异, 试验中虽发现, 以甲醇作为溶剂时, 溶解尿素及从母液中回收溶剂比使用乙醇要容易一些, 但考虑包接成本和甲醇的毒性及操作安全性, 尿素包接法预浓缩维生素 E 仍以乙醇为尿素溶剂较佳。

表 2 不同溶剂对包接效果的影响

Table 2 Influence of different solvents on inclusion result																			
溶剂	摩尔比	包接部分δ%									非包接部分δ%								
		得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻	得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻		
乙醇	10 1	67168	0114	71167	2133	14126	20132	44188	5113	24172	1142	90117	0148	3192	8139	43139	4133		
	15 1	72180	0113	74133	2133	14149	23102	47137	5159	20144	1162	87130	0147	3103	6106	39180	4101		
甲醇	10 1	67132	0113	71184	2134	14132	20114	45197	5121	27116	1143	91103	0148	3191	8129	42199	4126		
	15 1	71189	0113	75101	2140	14150	23118	47149	5179	18102	1160	87142	0148	3141	6118	38186	4105		

试剂含水率为 5%，回流温度 60℃，回流时间 10 min。

213 乙醇不同含水率对包接效果的影响

溶剂不同含水率对包接效果的影响见表 3。溶剂水分含量不同, 对所测不同的指标有不同的影响。对得率、脂肪酸中的硬脂酸、亚麻酸而言, 溶剂水分含量变化对它们在包接、非包接部分的分布影响不大, 其含量基本维持稳定。随着溶剂水分含量的增加, 包接部分 A₂维生素 E、棕榈酸的浓度有所增加, 而非包接部分 A₂维生素 E 的浓度有较大幅度的下降, 棕榈酸的浓度稍微降低。溶剂水分含量不同, 对油酸、亚油酸及酸值在包接和非包接部分的含量有显著的影响。随着溶剂中水分含量增加, 包接部分产物的酸值、油酸、亚油酸含量下降, 而非包接部分酸值、油酸、亚油酸的含量有较大幅度的增加, 这可能

是因为在含水率高的情况下, 油酸、亚油酸等难以与尿素形成稳定的包接物, 故包接出的数量少, 从而有更多的油酸、亚油酸留存于非包接物中, 这也引起两部分酸度的相应变化, 但为何亚麻酸没有这种变化, 还有待于进一步研究。考虑包接和非包接两部分维生素 E 的浓度、后续混合物结晶及母液中溶剂回收分离的难易程度, 溶剂含水率以 5% 为宜, 溶剂水分再低时, 混合溶液中尿素包接物虽易于析出, 从母液中回收溶剂也容易, 但溶解尿素相当困难。当溶剂含水率大于 10% 时, 增大了从母液中回收溶剂的难度; 当含水率大于 20% 时, 不能得到清亮的尿素包接物溶液, 油相很快上浮。

表 3 乙醇不同含水率对包接效果的影响

Table 3 Influence of different water contents in ethanol on inclusion result																	
含水率 δ%	包接部分δ%									非包接部分δ%							
	得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻	得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻	
5	72188	0111	74133	2133	13149	23102	47137	5159	20140	1162	87130	0147	5139	6106	39180	4101	
10	71160	0118	68139	2133	15169	21101	44175	5107	20152	1141	95137	0146	4173	6136	42117	4168	
15	72188	0131	67123	2135	18116	20154	43136	5102	18140	1108	109107	0131	3103	9149	54104	4197	

214 回流时间和温度对包接效果的影响

表 4 为回流时间对包接效果的试验结果, 从表中可以看到, 在 60℃ 温度下, 回流时间从 5~ 60 min, 所测各项指标数值变化不大, 说明回流时间对包接物的成分影响不大, 一旦包接物形成(清亮溶液

出现), 其性质非常稳定, 不会因回流时间的延长而变化, 试验中还发现, 在 60℃ ~ 80℃ 的温度范围内, 回流温度对包接效果也没有太大的影响, 这对缩短回流时间、节约能源、提高生产效率十分有利。

表 4 回流时间(min)对包接效果的影响

Table 4 Influence of different refluxing time on inclusion result																	
回流时 间δmin	包接部分δ%									非包接部分δ%							
	得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻	得	V _E	酸	硬	棕	油	亚	麻	
5	72180	0118	74133	2133	14149	23102	47137	5159	20140	1162	87130	0147	3103	6106	39180	4101	
10	71189	0112	73129	2118	13115	23118	46189	5123	18192	1167	86192	0145	3119	6113	38199	4112	
30	72162	0109	74118	2142	14129	24106	47128	4199	18180	1158	86198	0147	3110	6119	39152	4113	
60	73164	0111	74107	2124	14137	23114	48117	5127	19152	1160	87115	0148	3117	6109	39134	4104	

包接条件: 馏出物与尿素的比例为 1:15, 回流温度 60℃, 溶剂为 95% 乙醇。

[参 考 文 献]

3 结 论

利用尿素包接法预浓缩豆油脱臭馏出物中的 A₂维生素 E 具有明显的效果, 可使 A₂维生素 E 的浓度提高近 3 倍, 更重要的是利用尿素包接法可除去一些与维生素 E 溶解性质相似的脂肪酸, 这为进一步利用超临界萃取或分子蒸馏方法获得高浓度维生素 E 提供了良好的原料。本试验利用尿素包接法预浓缩 A₂维生素 E 的最佳条件为: 豆油脱臭馏出物与尿素的摩尔比约为 1 : 15, 尿素摩尔量 4~ 8 倍, 溶剂为含水率 5% 的乙醇, 60 ℃ 回流 10 min, 1~ 2 静置 6~ 8 h, 非包接部分得率约 20%, A₂维生素 E 含量 1162%。

[1] Suresh Ramamurthi, Alan R McCurdy. Enzymatic pretreatment of deodorizer distillate for concentration of sterols and tocopherols [J]. Journal of American Oil Chemists' Society, 1993, 70(3): 827~ 831.
[2] 韩国麒等. 维生素 E [J]. 郑州粮食学院学报, 1993(1): 94~ 10; 1993(3): 97~ 102.
[3] Markley K S. Fatty Acids, Part 3 [P]. Patent 2072, 2309, 2345.
[4] 中华人民共和国国家标准. 食用植物油卫生标准的分析方法[S]. GB 5009. 37~ 85.
[5] 顾良莢. 合成脂肪酸化学及工艺学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1994, 612~ 613.
[6] Sampathkumar. Process for recovering tocopherols from deodorizer sludge[P]. United State of American Patent: 4, 594, 437, June, 10, 1986.

Preconcentration of A-Vitamin E Using Urea Inclusion Method

Fan Mingtao^{1,2}, Wu Shouyi¹, Ma Haile¹

(1College of Biological and Environmental Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2College of Food Science and Engineering, Northwest SciTech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China)

Abstract: Soybean deodorized sludge (SDS) contains rich tocopherols and large amounts of free fatty acids and is good resource to concentrate vitamin E, but free fatty acids and tocopherols have similar solubilities in supercritical CO₂, so it is very difficult to increase tocopherols concentration by supercritical CO₂ extraction. Urea inclusion can remove most of saturated fatty acids from SDS and provide better material for supercritical CO₂ extraction. The results showed that the molar ratios of SDS to urea and water content in solvent had remarkable effect on compositions in inclusion part and filtrate, refluxing time and temperature had little influence on urea inclusion compositions in the two parts, methanol and ethanol showed similar action when they were used as urea solvent. The best inclusion conditions are as follows: the molar ratios of SDS to urea were 1 : 15, 95% ethanol as solvent to dissolve urea, refluxing for 10 min at 60 ℃ and then the solution was kept at 1~ 2 ℃ for 6~ 8 h. Through urea inclusion, A₂vitamin E could be increased from 0.157% in SDS to 11.62% in filtrate, while inclusion part contained large amounts of fatty acids with similar solubility in supercritical CO₂, and only 0.11%~ 0.12% A₂vitamin E. Using filtrate as material to reconcentrate A₂vitamin E by supercritical CO₂, the concentration of A₂vitamin E can be increased to 51.6%.

Key words: soybean deodorized sludge; A₂vitamin E; urea inclusion method; preconcentration