

油茶籽油脱臭馏出物 维生素 E 的分子蒸馏工艺研究

陈焱, 方学智, 费学谦*

(中国林业科学研究院 亚热带林业研究所 浙江 富阳 311400)

摘要: 通过对油茶籽油脱臭馏出物进行分子蒸馏制取维生素 E 工艺研究, 结果表明: 经过预处理, 而后通过三级分子蒸馏, 第一、二级蒸出乙酯, 第三级蒸馏使轻组分中的 α -生育酚含量提高至 1.97 mg。同时得出分子蒸馏工艺条件为: 第一、二级加热壁面温度 100 °C, 进料速率 2 mL/min, 刮板转速 100 r/min, 预热温度 85 °C; 第三级加热壁面温度 190 °C、进料速率 2 mL/min、刮板转速 100 r/min、预热温度 85 °C。

关键词: 油茶籽油; α -生育酚; 分子蒸馏; 脱臭馏出物

中图分类号: Q946.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2012)01-0175-04

A Study on Separation of Vitamin E from Tea *Camellia* Seed Oil Deodorizer Distillate by Molecular Distillation

CHEN Yan, FANG Xue-zhi, FEI Xue-qian*

(Research Institute of Subtropical Forestry, CAF, Fuyang 311400, China)

Abstract: This paper is focused on the extraction of vitamin E from deodorizer distillate production of oil-tea *Camellia* seed oil by molecular distillation technology. The study results showed that through pretreatment of the tea camellia seed oil deodorizer distillate and then by three-stage molecular distillation, the ethyl ester was removed in the first and second stage, the content of α -tocopherol was enhanced to 197 mg/100g in the third stage. The molecular distillation process conditions were concluded as follows the first and second stages, heating surface temperature 100 °C, feeding rate 2 mL/min, scraper speed 100 r/min, preheating temperature 85 °C; the third stages' heating surface temperature 190 °C, feeding rate 2 mL/min, scraper speed 100 r/min and preheating temperature 85 °C.

Key words: tea *Camellia* seed oil; α -tocopherol; molecular distillation; deodorizer distillate

维生素 E (Vitamin E) 是一种脂溶性维生素, 具有抗不妊性, 且能影响动物的繁殖能力, 又称生育酚, 是最主要的抗氧化剂之一。其最早由美国人 Evans 等^[1] 于 1921 年在小麦胚芽油中发现。维生素 E 对氧敏感, 易被氧化, 故可保护其他易被氧化的物质, 如不饱和脂肪酸、维生素 A 和 ATP 等, 减少过氧化脂质的生成, 保护机体细胞免受自由基的毒害, 充分发挥被保护物质的特定生理功能; 稳定细胞膜和细胞内脂类部分, 减低红细胞脆性, 防止溶血; 改善脂质代谢, 对预防冠心病、动脉粥样硬化等疾病有重要作用, 目前在食品、医药及化妆品行业中得到了充分加工利用^[2]。

收稿日期: 2011-09-04 修回日期: 2011-10-20

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (2009C32056)

作者简介: 陈焱 (1987—), 女, 助理工程师, 主要从事油脂精深加工研究, E-mail: chenyan8855@163.com; * 通讯作者: 费学谦, 研究员, E-mail: Fxq6565@163.com。

目前维生素 E 可分为天然和化学合成两大类,天然维生素 E 具有优于合成维生素 E 的独特性能,如对人体无毒副作用,生物学活性以及营养作用、生物学活性均优于合成维生素 E。自然界中天然维生素 E 来源有限,其中油脂加工副产物是其主要来源,油脂在精炼脱臭过程中的精炼附属物(脱臭馏出物)中含有大量生育酚(天然维生素 E)、脂肪酸、甘油酯、甾醇、甾醇酯及其它组分等。从油脂脱臭馏出物中提取天然维生素 E,充分利用这一资源,不仅能满足食品、医药等工业生产需要,还能有效提高油脂加工厂的综合经济效益^[3]。维生素 E 系 4 种生育酚单体 α -、 β -、 γ -、 δ 的混合物。在营养方面,天然 α -生育酚活性最高。由于油茶籽油 α -生育酚含量最高,因此,用其制备高含量的 α -维生素 E 进而将其广泛用于医药行业具有重要意义^[4]。目前测得油茶油中的维生素 E 主要以 α -生育酚为主,故其加工副产物中也应以 α -生育酚为主要存在形式。

油茶油脱臭馏出物是油茶籽油精炼加工中的副产物。综合利用其加工过程中的副产物,将其中活性物质提取出来,变废为宝,具有重要的经济价值^[5]。从其它油品精制过程的馏出物中提取维生素 E 的研究及文献报道较多,但从茶油脱臭馏出物中提取天然维生素 E 的研究尚无相关报道。

目前国内应用油脂为原料制备天然高含量维生素 E 的方法有超临界萃取法和分子蒸馏法^[6],这两种方法在制备过程中均能有效保留天然维生素 E 的抗氧化活性。考虑加工量和成本,笔者选择分子蒸馏法对油茶籽油脱臭馏出物综合利用进行加工工艺研究。

1 材料与方法

1.1 仪器

四英寸刮膜式分子蒸馏,美国 POPE 公司; Tiamo 自动测定仪,瑞士万通中国有限公司; 高效液相色谱仪,美国 Waters 公司; 超声脱气器,上海科导仪器有限公司。

1.2 试剂材料

乙醇、氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾、对甲基苯磺酸,国药集团化学试剂有限公司; 正己烷,异丙醚,美国 TEDIA 试剂公司。实验用油茶脱臭馏出物由浙江茶之语科技开发有限公司提供,其中酸值为 47.13 mg/g,维生素 E 含量为 0.089 9 mg。

1.3 实验方法

1.3.1 VE 含量的 HPLC 测定 色谱条件: Waters Spherisorb Silica(4.6 × 250 mm),流动相为 V(正己烷):V(异丙醚) = 90:10,流速 1 mL/min,柱温 30 °C, $E_s = 298$ nm, $E_m = 325$ nm。

准确称取 α -VE 标样,配置质量浓度为 21.26 μ g/mL 的标准溶液,得到标准图谱,以单点校正法测定样品中 α -VE 含量。

1.3.2 游离脂肪酸含量测定 按 GB5530-2005 执行。

1.3.3 酯化率测定
$$\text{酯化率}/\% = \frac{\text{原料中 FFA}\% - \text{酯化后 FFA}\%}{\text{原料中 FFA}\%} \times 100 \quad (1)$$

1.3.4 分子蒸馏实验 (1) 预处理原料。由于油茶籽油馏出物中含有大量生育酚(天然维生素 E)、脂肪酸、甘油酯、甾醇、甾醇酯及其它组分等,在馏出物进行分子蒸馏之前需对馏出物进行酯化处理,并结晶去除植物甾醇,使其适合下一步的分子蒸馏。

在对油茶籽油脱臭馏出物进行预处理时,按一定料液比将原料加入乙醇中,而后加入一定量催化剂对甲基苯磺酸,反应一定时间后洗涤反应产物,从而得到以维生素 E 和脂肪酸乙酯为主要成分的混合物,将混合物进行超声冷冻结晶从而进一步得到分子蒸馏原料。预处理条件为反应温度 80 °C,催化剂用量 2%,反应时间 3.5 h,料液比 2:1,得到酯化率为 93.8% 的产品。进一步去除甾醇选用超声波处理 3 min,料液比 1:1.5,养晶时间 3 h,养晶温度 0 °C,反应完成将得到的甾醇晶体抽滤去除,从而进一步进行下面的分子蒸馏操作。

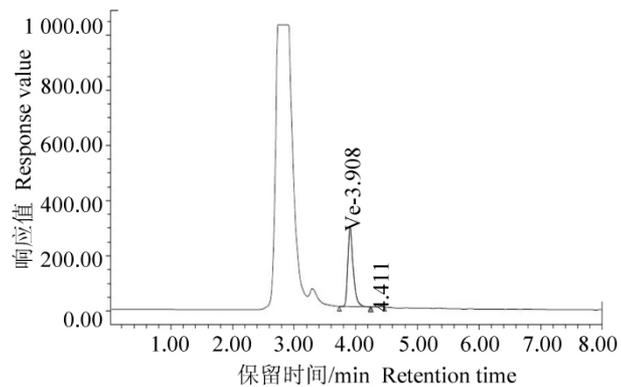


图 1 α -Ve 标准曲线

Fig. 1 The standard curve of α -Ve

(2) 分子蒸馏分离。将 500 g 通过上述方法处理而得到的原料在不同温度、不同压力条件下, 以不同的进料速率进入分子蒸馏装置。在此过程中考察分子蒸馏加热壁面温度、刮板转速以及进料速率对分离以维生素 E 和脂肪酸乙酯为主要成分的混合物中脂肪酸乙酯的影响。以产品中 VE 含量作为检测指标。在开启分子蒸馏前, 应注意各排气阀的密封性并确保冷阱中充满液氮以更好地确保真空度及保护油扩散泵。

2 结果与讨论

2.1 一、二级分子蒸馏的条件选择

一、二级分子蒸馏的目的是去除预处理得到的乙酯, 因此加热壁面温度不宜过大, 主要从以下几个因素探讨其工艺参数。

2.1.1 刮板转速的影响 考察分子蒸馏加热壁面温度为 90 °C, 转速 30, 60, 90, 120, 150 r/min, 压力 0.1 Pa, 冷凝水温度设定 25 °C, 进料速率 1 mL/min。考察刮板转速对去除乙酯的影响, 如图 2 所示。

随着刮板转速的逐渐提高, 轻组分质量随之提高, 当转速增加到 90 r/min 时, 轻组分质量达到最大。若刮板转速继续增加, 轻组分的质量反而随之降低, 这可能是由于刮板转速过小时物料在加热壁面分布不均匀, 而转速过大又会引起转子的偏心振动, 从而影响物料的统一分布, 进而影响到物料的传质与传热, 故选择刮板转速 90 r/min。

2.1.2 进料速率的影响 选择分子蒸馏加热壁面温度 90 °C, 转速 90 r/min, 压力 0.1 Pa, 冷凝水温度设定 25 °C, 进料速率 1, 2, 3, 4, 5 mL/min。考察进料速率对去除乙酯的影响, 如图 3 所示。

从图 3 可看出, 进料速率对产品组成影响很大, 若进料速率太大, 物料不能在加热壁面均匀形成液膜, 从而乙酯含量降低。若进料速率太小, 会消耗时间与能量。综合成本与效益选择 2 mL/min 作为进料速率。对上述试验条件而得到的轻相乙酯进行组分分析, 其中 VE 的含量均小于 2×10^{-4} mg, 未有甾醇结晶。故而近似认为轻相乙酯的含量为 100%。

2.1.3 加热壁面温度的影响 一级分子蒸馏是为去除乙酯, 因此设定加热壁面温度 90, 100, 110, 120 °C, 进料速率 2 mL/min, 压力 0.1 Pa, 转速 100 r/min, 冷凝水温度 25 °C 情况下, 考察加热壁面温度对去除乙酯的影响, 如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着加热壁面温度的升高, 轻相得率逐步提高。但当壁面温度达到 110 °C 时, 轻相中 VE 的含量达到 0.102 2 mg, 部分甾醇也被同时蒸馏出来, 从而轻相颜色较深, 效果降低。因此为

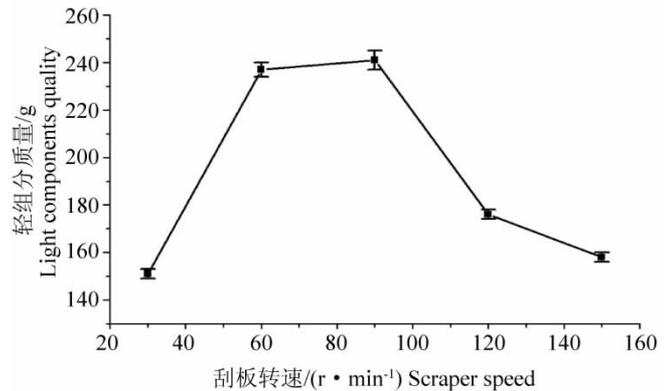


图 2 刮板转速对轻组分质量的影响

Fig. 2 Effect of wiper rolling speed on distillation quality

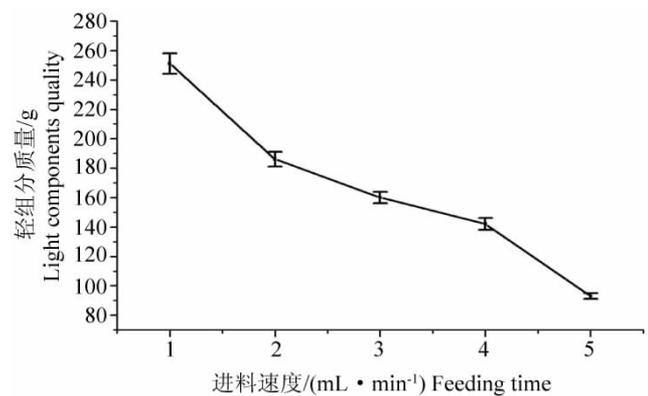


图 3 进料速率对轻组分质量的影响

Fig. 3 Effect of feed flow rate on distillation quality

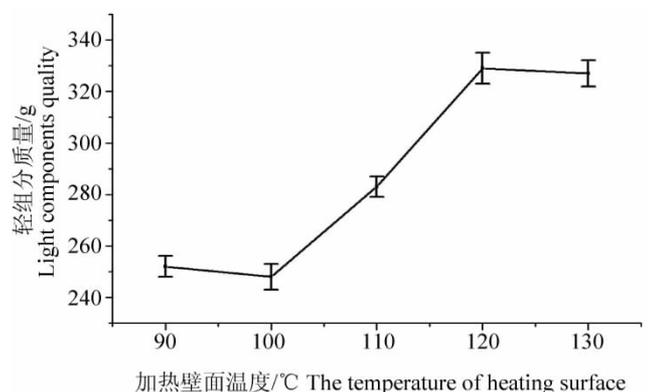


图 4 加热壁面温度对轻组分质量的影响

Fig. 4 Effect of evaporating temperature on distillation quality

了将乙酯分离彻底,同时避免 VE 在乙酯中被分离出来,最终分子蒸馏分离乙酯的条件为采用两级分子蒸馏,2 次蒸馏条件均设为:进料速率 2 mL/min,加热壁面温度 100 °C,刮板转速 100 r/min,预热温度 85 °C。据文献 [7] 报道,预热温度愈接近加热壁面温度,传质与传热效果越好,从而分离效果越好。由于实际实验操作限制,采用预热温度 85 °C。经过 2 次分子蒸馏而得到的 α -VE 由原料的 0.089 9 mg 提高到 0.323 2 mg。

由于一、二级分离的分子蒸馏条件一致,故只需用二级分子蒸馏的结果表示得到的产品分离效果。经检测通过二级分子蒸馏得到的轻组分中没有 VE 与甾醇,故而认为乙酯含量约为 100%。经过二级分子蒸馏得到的重相产品中乙酯基本上被去除,VE 浓度从而得到很大提高。

2.2 三级分子蒸馏的条件选择

在二级分子蒸馏基础上,增大加热壁面的温度,将经过二级分子蒸馏得到的重相进行第 3 次分子蒸馏以分离维生素 E 和甘三酯。采用工艺条件:加热壁面温度 190 °C、进料速率 2 mL/min、刮板转速 100 r/min、预热温度 85 °C,分离二级分子蒸馏得到的重组分。将得到的轻组分进行 VE 含量测定,测定结果如图 5 所示。

由于分离得到的样品中 VE 响应值过大,故将其稀释了 5 倍进行测定。由图 5 可见,响应时间和标准图谱一致。由此可得出经过三级分子蒸馏得到的产品中 VE 主要以 α -VE 为主,且其含量为 1.97 mg,提高了近 21.9 倍。

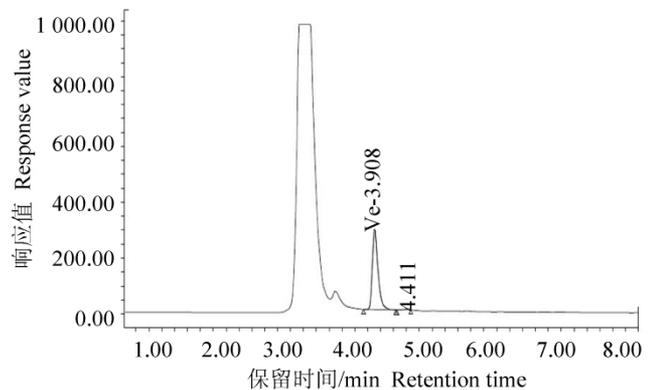


图 5 样品 α -Ve 含量测定

Fig. 5 The α -Ve content of sample

3 结 论

目前综合利用脱臭馏出物研究最多的为大豆油脱臭馏出物、菜籽油脱臭馏出物,其中维生素 E 含量较高,但大豆油馏出物中维生素 E 以 δ -、 γ -生育酚形式为主^[8],菜籽油中生育酚以 δ -形式为主^[9]。油茶籽油脱臭馏出物中天然维生素 E 的含量不高,这主要是由于加工工艺的改进,从而使油茶籽中的维生素 E 更多保留在油品中,但从油茶脱臭馏出物中得到的天然 VE 以活性最高的 α -VE 为主。试验得出经过预处理的油茶脱臭馏出物进行 3 级分子蒸馏能够将原料 α -VE 含量提高近 21.9 倍,得到以天然 α -VE 为主的天然维生素 E。

综上所述,虽然油茶脱臭馏出物原料本身维生素 E 的总含量不高,但其中生理活性最高^[10]的 α -VE 含量很高,其脱臭馏出物具有很高的综合应用价值。

参考文献:

- [1] 张莉华,许新德,孙晓霞,等. 硅胶柱层析法纯化天然维生素 E [J]. 中国食品添加剂, 2008(3): 105-109.
- [2] 肖斌,朱雪莲. 菜籽油馏出物中维生素 E 的分子蒸馏工艺研究 [J]. 广州化工, 2010, 38(6): 133-135.
- [3] 曹莹,谷克仁. 大豆油脱臭馏出物中 VE 和甾醇的提取与分离 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2007.
- [4] 万建春,张唯农. 大豆脱臭馏出物中生育酚及甾醇单体的分离纯化 [D]. 武汉: 武汉工业学院, 2008.
- [5] 周金沙,刘红梅. 油茶籽的综合利用现状及前景分析 [J]. 农产品加工, 2006, 70(7): 58-61.
- [6] 王珊珊,刘元法,王兴国. 分子蒸馏法从脱臭馏出物中提取 VE 的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [7] William W. Christie. Lipid analysis [M]. 3rd edition, 2003: 56.
- [8] 李奇,曾爱武. 大豆油脱臭馏出物中生育酚、甾醇和脂肪酸的提取工艺研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [9] 邵平,姜绍通,潘丽军,等. 高效液相色谱法测定脱臭馏出物深加工物中的维生素 E 和甾醇 [J]. 食品科学, 28(1): 229-231.
- [10] 沈同,王镜岩. 生物化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 92-93.