

月苋草油制备共轭亚油酸的研究

冯清茂¹, 李 伟², 吴 岩³, 于长华¹, 袁福龙¹

(1. 黑龙江大学化学 化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 黑龙江商业大学 食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076;
3. 黑龙江省农科院 谷物分析中心, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘 要: GC - MS 分析月苋草油中脂肪酸的组成, 其亚油酸含量很高。探讨制备和富集提纯亚油酸反应条件, 研究在高压条件下金属催化剂对亚油酸共轭化的影响。

关键词: 气相色谱 - 质谱; 月苋草油; 共轭亚油酸

中图分类号: Q623.612 **文献标识码:** A

Study on preparation of conjugation linoleic acid with evening primrose oil as the material

FENG Qing - mao¹, LI Wei², WU Yan³, YU Chang - hua¹, YUAN Fu - long¹

(1. Chemical Engineering College, Heilongjiang University, Harbin 150080, China;

2. Food Engineering College, Heilongjiang Business University, Harbin 150076, China;

3. Corn Analysis Centre, Heilongjiang Provincial Agricultural Science Institute; Harbin 150086, China)

Abstract: Analysis of component of fatty acid in evening primrose oil by GC - Mass showed that the amount of linoleic acids is high. Discuss the reactive conditions of preparation and enrichment of linoleic acids. And study the effect of metal catalysts on the isomerization of linoleic acids under high pressure.

Key words: GC - MS; evening primrose oil; CLA

月苋草(*Oenothera binnis*)是柳叶菜科两年生草本植物, 俗名山芝麻、夜来香。原产北美洲, 我国东北引入作花卉栽培而逸为野生, 主产东北三省。月苋草油富含多不饱和脂肪酸(PUFA)。共轭亚油酸(conjugated linoleic acid, CLA)是一组亚油酸的几何异构体和位置异构体共轭二烯酸的统一体, 在 1978 年, Pariza^[1]发现煮过的牛肉比生牛肉具有更显著的抗突变活性, 其中活性物质是 CLA。紧接着研究发现 CLA 还对实验动物具有抗癌、抗动脉粥样硬化、减肥、促进生长发育、防治糖尿病、缓和免疫反应副作用等优点^[2-5]。因此, CLA 倍受人们青睐, 成为药物和食品等研究领域中的一个热点。

CLA 主要存在于反刍动物牛和羊等的肉和奶中。这是由于在反刍动物肠道中厌氧的溶纤维丁酸弧菌亚油酸异构酶能使亚油酸转化成 CLA, 主要是以 c - 9, t - 11 异构体形式存在。亚油酸在碳 9、12 位置上有两个顺式的双键, 是饮食中一种必需脂肪酸, 主要存在于如大豆油、亚麻油、红花油、月苋草油、玉米胚芽油和瓜子油等植物油中^[4]。作为天然共轭亚油酸的替代品, 人们一直努力寻找能够大量廉价制取 CLA 的可靠方法。目前 CLA 制取化学方法包括: (1) 油酸稀丙醇脱

水转化成 CLA^[6], (2) 蓖麻油转化 CLA^[7], (3) 碱性异构法转化 CLA^[8]; (4) 生物合成等^[6,7]。

以月苋草油为原料, 提取脂肪酸、富集、金属催化异构化, 操作简单, 原料无毒, 产物容易处理, 颇具潜力, 备受关注。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

月苋草油, 尿素、无水乙醇、氢氧化钾、无水碳酸钾、正辛烷、乙酸乙酯均为 AR。

GC5973 - MS6890 气相色谱 - 质谱联用仪(美国 Agilent 公司); UV - 2000 型紫外可见分光光度计(日本日立公司); R - 205 旋转蒸发仪(上海申胜生物技术有限公司); Mettler AE 160 型万分位电子天平(瑞士 Mettler 公司); 高压釜(中国威海仪器厂)。

1.2 亚油酸的制备

1.2.1 月苋草油脂肪酸含量的分析 取月苋草油加入 10mL 容量瓶中, 滴加 BF₃ - 乙醚溶液, 将混合物放置水浴中加热 3min, 冷却后, 加入 1mL 正己烷, 振摇使其转入正己烷层。分析结果见表 1。

表 1 月苋草油的脂肪酸的组成

脂肪酸	软脂酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸
含量/ %	8.16	0.21	8.61	73.65	9.12

1.2.2 亚油酸的制备 混合脂肪酸的制备 取无

收稿日期: 2005 - 05 - 16

作者简介: 冯清茂(1966 -), 男, 高级工程师, 1988 年毕业于黑龙江大学化工学院, 现从事教学及科研工作。

水乙醇加入三颈烧瓶中,加入 NaOH,适当加热搅拌使其溶解,然后加入月苋草油,水浴回流皂化。不饱和脂肪酸的富集采用脲包法。结果见图 1。

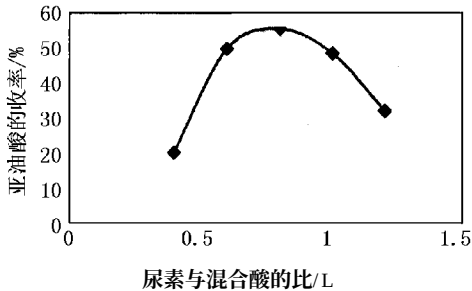


图 1 尿素的用量对亚油酸收率的影响

1.2.3 亚油酸的异构化

1.2.3.1 Ni/ Cu 金属催化剂的制备 将一定浓度的碳酸钠水溶液在不断搅拌下缓慢滴加到一定浓度的硫酸铜和硫酸镍溶液中,温度保持在 65℃,直到溶液 pH 值达到 8.0~8.5,保温老化 60min,过滤后用温水洗涤数次,直到催化剂 pH 值降到 7.0 为止。真空干燥、焙烧后研磨成 100 目的粉末备用。

1.2.3.2 用高压釜反应制备共轭亚油酸 量取 150mL 的正辛烷于高压釜中,加入制备好的 Ni/ Cu 金属催化剂,加入 25mL 亚油酸,向高压釜内通入氮气保护,加热控制压力 16~20MPa。反应完毕,室温冷却,静置片刻,待催化剂沉积后过滤,然后减压蒸馏,得到产品。用 GC - MS 分析。

2 结果与讨论

经 GC - MS 分析月苋草油中脂肪酸的组成见表 1。月苋草油的亚油酸含量最多,达 73.65%,亚麻酸的含量也比较丰富。月苋草油中亚油酸的含量仅低于红花籽油,由此可见月苋草油已成为合成共轭亚油酸又一种新的理想原料。

2.1 反应时间对脂肪酸收率的影响

反应时间对脂肪酸收率的影响见图 2。

由图 2 可以看出,皂化反应在 1.5h 前变化显著,时间增加变化不明显。

2.2 尿素与混合酸的比例对亚油酸收率的影响(见图 1)

由图 1 脲包法富集不饱和脂肪酸可以看出,尿素与混合酸的比例在 0.8 时,收率最高。随着尿素增加,溶液会变得粘稠,给亚油酸的分离带来困难,影响了收率。

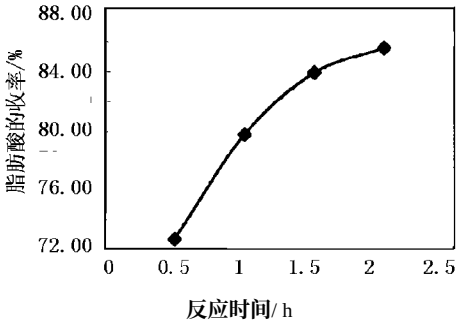


图 2 时间对皂化反应的影响

2.3 反应压力对亚油酸共轭化率的影响(见表 2)

表 2 高压釜对异构化的影响

序号	压力/MPa	产率/ %
1	16	30.91
2	20	39.03

由表 2 看出,随着高压釜加热,反应压力的升高,亚油酸共轭化率也提高。

3 结论

(1)用 GC - MS 分析月苋草油脂肪酸,其中亚油酸的含量为 73.65%,仅次于红花籽油中亚油酸含量。东北地区是月苋草主要产地,而且价格低廉,容易获得,是生产共轭亚油酸的理想原料。

(2)皂化反应制取混合脂肪酸,反应时间以 1.5h 为适宜。采用尿素包富集不饱和酸,可使混合脂肪酸中亚油酸含量提高到 97%。金属催化剂具有效率高,操作简单,容易处理,无污染等优点。

参 考 文 献

[1] Pariza MW, Loretz LJ, Storkson JM, et al. Mutagen and modulator of mutagenesis in fried beef[J]. Cancer Res, 1983, 43: 2444 - 2448.

[2] Liew C, Schut HAJ, Chin SF, Pariza MW, et al. Protection of conjugated linoleic acid against 2 - methylimidazo[4,5 - 1] quinoline - induced colon carcinogenesis in the F344 rat: A study of inhibitory mechanisms[J]. Carcinogenesis, 1995, 16(12): 3037 - 3034.

[3] Park Y, Albright KJ, Storkson JM, et al. Evidence that the trans - 10, cis - 12 isomer of conjugated linoleic acid induces body composition changes in mice[J]. Lipids, 1999, 34(3): 235 - 241.

[4] Pariza Mw. Conjugated linoleic acid, a newly recognized nutrient[J]. Chem. Ind., 1997, 12: 464 - 466.

[5] Inouye M, Hashimoto H, Mio T, et al. Levels of lipid peroxidation product and glycated hemoglobin Alc in the erythrocytes of diabetic patients[J]. Clin Chim Acta, 1998, 276(2): 163 - 172.

[6] 陈忠周, 李艳梅. 共轭亚油酸的性质及合成[J]. 中国油脂, 2000, 25(5).

[7] 严梅荣, 顾华孝. 共轭亚油酸合成方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2003, 28(7).