

大豆油脱臭馏出物中同时提取角鲨烯、生育酚和植物甾醇的工艺研究

代志凯¹, 李祥清¹, 马金萍¹, 陈月英¹, 陈子杰², 许新德¹

(1. 浙江医药股份有限公司新昌制药厂, 浙江 绍兴 312500;

2. 浙江大学 生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310058)

摘要:采用酯化—高真空蒸馏工艺路线,从大豆油脱臭馏出物中同时提取角鲨烯、生育酚及植物甾醇。考察酯化条件(甲醇、催化剂浓硫酸用量及反应时间)对酯化率、角鲨烯和生育酚含量的影响。优化得到的最佳工艺为:催化剂浓硫酸添加量0.5%,醇油摩尔比10:1,反应温度70℃,反应时间120 min,大豆油脱臭馏出物酯化率达到98.2%,生育酚和角鲨烯保留率分别为97.7%和97.5%。酯化后的物料通过冷析结晶,抽滤得到植物甾醇粗品,滤液高真空蒸馏,初步分离得到脂肪酸甲酯、角鲨烯、生育酚等组分。各组分中角鲨烯富集到12.2%,生育酚富集到28.6%,植物甾醇富集到60%左右,初步实现了大豆油脱臭馏出物中角鲨烯、生育酚、植物甾醇的同时提取,为角鲨烯、生育酚及植物甾醇的进一步富集提供了参考依据。

关键词:大豆油脱臭馏出物;酯化;角鲨烯;生育酚;植物甾醇

中图分类号:TS 229 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2018)02-0021-04

Study on simultaneously extracting squalene, tocopherols and phytosterols from soybean oil deodorizer distillate

DAI Zhi-kai¹, LI Xiang-qing¹, MA Jing-ping¹, CHEN Yue-ying¹, CHEN Zi-jie², XU Xin-de¹

(1. Zhejiang Medicine Co., Ltd. Xinchang Pharmaceutical Factory, Shaoxing Zhejiang 312500;

2. School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310058)

Abstract: Squalene, tocopherols and phytosterols were simultaneously extracted from soybean oil deodorizer distillate (SODD) by esterification - high vacuum distillation. The effects of esterification conditions (the amounts of methanol, catalyst concentrated sulfuric acid, and reaction time) on esterification rate, the content of squalene and tocopherols were investigated. The optimum esterification conditions were as follows: concentrated sulfuric acid 0.5%, molar ration of methanol to oil 10:1, temperature 70℃ and time 120 min, the esterification rate of SODD could reach 98.2%, tocopherol and squalene retention rates were 97.7% and 97.5% respectively. The esterification solution was crystallized and filtered to obtain crude phytosterols. The filtrate was further treated by high vacuum distillation to extract fatty acid methyl ester, squalene and tocopherol. The squalene, tocopherols and phytosterols were enriched to 12.2%, 28.6% and about 60% respectively. The proposed method could be used for simultaneous extraction of crude phytosterols, tocopherols, and squalene from SODD, which provided reference for the further purification and enrichment of squalene, tocopherols and phytosterols.

Key words: soybean oil deodorizer distillate; esterification; squalene; tocopherol; phytosterol

植物油脱臭馏出物,俗称DD油(deodorization distillate),是从脱臭过程或物理精炼过程中水蒸气蒸馏植物油时收集到的馏出物,其得率约为脱臭油

的0.3%~0.6%。DD油是由生育酚、甾醇、甾醇酯、脂肪酸、甘油酯、烃类、少量色素及其它杂质组成的复杂混合物,是目前工业生产混合生育酚、植物甾醇、脂肪酸甲酯等植物营养素的主要原料^[1]。

角鲨烯是一种高度不饱和的直链三萜烯类化合物,分子式为C₃₀H₅₀,相对分子质量为410.7。作

收稿日期:2017-12-25

作者简介:代志凯,1984年出生,男,工程师。

通讯作者:许新德,男,教授级高工

为一种脂质不皂化物,角鲨烯广泛分布在绝大多数动植物体内,具有预防癌症、降低血清胆固醇、预防心血管疾病、抗氧化等多种功能^[2]。生育酚俗称天然 V_E ,是一种人体必需的脂溶性维生素,人体内不能自行合成,必须从外界摄取。植物甾醇以环戊烷全氢菲为主体骨架(甾核),主要以游离态和结合态在自然界中存在,由于与胆固醇结构类似,其主要功能为抑制体内胆固醇吸收^[3]。目前国内外对生育酚、植物甾醇的提取工艺研究较多,许多已经实现工业化生产。近年来植物提取角鲨烯的研究进展迅速,已经在多种植物中发现角鲨烯,尤其是油料植物,但是单独从植物油中提取角鲨烯并不经济。工业上主要利用 DD 油提取脂肪酸或脂肪酸甲酯、生育酚、植物甾醇等营养素,其中只有橄榄 DD 油提取角鲨烯实现了大规模的生产,其它植物 DD 油(大豆油、玉米油、棕榈油、菜籽油、葵花籽油)中由于角鲨烯含量低,提取难度大,成本高,尚未实现工业化生产^[4]。

本研究以大豆油脱臭馏出物(Soybean oil acid distillate, SODD)为原料,采用酯化—高真空蒸馏等工艺同时富集角鲨烯、生育酚和植物甾醇,并考察酯化条件对酯化率、角鲨烯和生育酚的影响,为工业化生产角鲨烯、生育酚及植物甾醇提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

角鲨烯标准品(含量 98.5%)、 β -谷甾醇标准品(含量 98.5%):Sigma 公司;d- α -生育酚(含量为 99.5%)、d- α -生育酚醋酸酯(内标,含量 99.9%):浙江医药股份有限公司新昌制药厂;SODD:中粮东海粮油(张家港)有限公司;十六酸十六醇酯(内标,分析纯):New Jersey, USA;正己烷、甲醇、氢氧化钾(均为分析纯):国药集团化学试剂有限公司;硫酸、无水乙醇(分析纯):衢州巨化试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

Agilent 7890A 气相色谱仪、HP-1 和 HP-5 毛细管色谱柱(30.0 m×0.32 mm×0.25 μ m):安捷伦公司;AL104 分析天平:梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;旋转蒸发器:上海亚荣生化仪器厂;SHB-III 型水环真空泵:巩义裕华仪器厂;GS12-II 型电子恒速搅拌器:上海医械专机厂;2X-4A 型旋片真空泵:上海鑫磊真空设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酯化步骤与方法

酯化流程为:脱臭馏出物→酯化→静止分层→水洗→真空干燥。

具体步骤为:取一定量 SODD 于圆底三角瓶中,按一定醇油摩尔比加入甲醇,置于恒温水浴中冷却回流,待温度升至设定值后,滴加一定体积的浓硫酸(V:W),同时加入质量分数为 100×10^{-6} 的 TBHQ^[5]。反应结束后,倒入分液漏斗中静止分层,分去部分未反应的甲醇和浓硫酸,用热水(70~80℃)对其进行洗涤,直至洗涤液呈中性后真空干燥脱水,再进行生育酚、角鲨烯及酸值的测定。

1.2.2 理化指标测定

酸值:参考 GB/T 5530—2005《动植物油脂酸值和酸度测定标准》^[6]。皂化值:参考 GB/T 5534—2008《动植物油脂皂化值测定标准》^[7]。不皂化物含量:参考 GB/T 5535—2008《动植物油脂不皂化物测定标准》^[8]。水分及挥发物含量:参考 GB/T 5528—2008《动植物油脂水分及挥发物含量标准》^[9]。角鲨烯含量:参考文献《气相色谱法测定脱臭馏出物中角鲨烯的含量》^[10]。生育酚和植物甾醇含量:参考文献《硫酸对大豆油脱臭馏出物中天然维生素 E 和植物甾醇的影响》^[11]。

1.2.3 酯化性能评价

酯化率 = (原料初始酸值 - 酯化后产物酸值) / 原料初始酸值 × 100%。

生育酚保留率 = 酯化后产物生育酚含量 / 原料中初始生育酚含量 × 100%。

角鲨烯保留率 = 酯化后产物角鲨烯含量 / 原料中初始角鲨烯含量 × 100%。

1.3 SODD 酯化反应条件对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响

考察酯化过程中甲醇、催化剂浓硫酸用量及反应时间对酯化率、生育酚和角鲨烯的保留率的影响,在酯化反应充分的基础上,尽量减少生育酚和角鲨烯的损失。

1.4 SODD 中角鲨烯、生育酚和植物甾醇的初步提取

SODD 中角鲨烯、生育酚和植物甾醇的初步提取工艺路线如图 1 所示。具体步骤为:取酯化完成后的酯化液,水洗干燥后,放入 4℃ 的冰箱过夜冷析,冷析 12 h 后,用布式漏斗抽滤,滤饼即为植物甾醇粗品,其含量在 50%~70% 之间,滤液倒入圆底烧瓶中,在 50~100 Pa 高真空条件下蒸馏,根据温度分别收集不同的馏分^[12]。

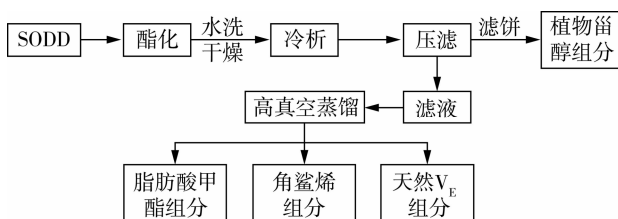


图1 工艺路线

2 结果与分析

2.1 原料理化指标分析

大豆油脱臭馏出物(SODD)原料理化分析见表1。

表1 原料理化性质指标

指标	水分及挥发物/%	皂化值/(mg/g)	酸值/(mg KOH/g)	生育酚/%	角鲨烯/%	植物甾醇/%
含量	0.30	154.8	102.7	7.95	2.21	8.74

2.2 SODD 酯化反应影响因素实验结果

2.2.1 浓硫酸用量对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响

根据前期经验,催化剂浓硫酸用量对酯化率和生育酚的保留率有显著影响,此外还有文献报道强酸能促进橄榄油角鲨烯的异构化^[13],加剧其损失。本文结合预实验综合考虑,选择在醇油摩尔比6:1、反应时间60 min、温度70℃的条件下,考察浓硫酸用量(0.1%~2.0%,*v/w*,即浓硫酸体积与SODD质量之比,下同)对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响。结果如图2所示,在所考察的区间内,浓硫酸用量对酯化反应的影响有明显的分界点。当浓硫酸用量低于0.5%时,酯化率均低于90%,当用量增加至0.5%时,酯化率达到93.4%,用量再增加,酯化率增加不大,最高至97.6%。因此在0.5%~2.0%范围内,浓硫酸催化效果较好,浓硫酸用量对酯化率影响不大,但在此范围内角鲨烯及生育酚保留率总体呈现下降趋势,角鲨烯更为明显。综合考虑,选取0.5%的浓硫酸用量作为后续实验条件。

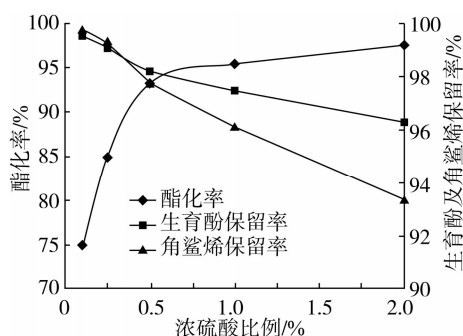


图2 浓硫酸添加量对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响

2.2.2 醇油摩尔比对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响

根据化学反应平衡原理,适当增加醇油摩尔比例能提高酯化率,还能降低浓硫酸对角鲨烯和生育酚的破坏作用。因此在催化剂浓硫酸添加量为0.5%、反应时间60 min、温度70℃的条件下,考察醇油摩尔比对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响。

结果如图3所示,酯化率随着醇油摩尔比的增加明显提高,但当醇油摩尔比大于10:1后,酯化率提高幅度较小。醇油摩尔比在8:1~12:1范围内时,生育酚和角鲨烯保留率整体变化不大。综合考虑,选取10:1的醇油摩尔比作为后续实验条件。

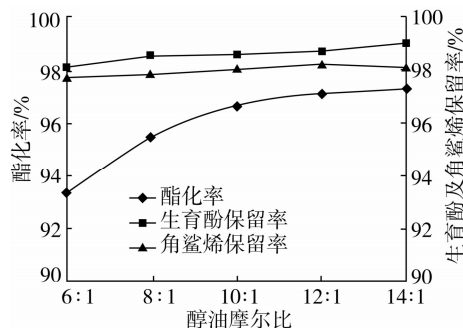


图3 醇油摩尔比对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响

2.2.3 反应时间对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响

在醇油摩尔比为10:1、浓硫酸用量0.5%、反应温度70℃的条件下,考察反应时间对酯化率、生育酚和角鲨烯保留率的影响。由图4可知,酯化反应非常迅速,60 min时,酯化率就达到96.8%,120 min达到98.2%,继续延长酯化时间,酯化率增加幅度较小。反应时间越长,角鲨烯和生育酚的保留率越低,综合考虑,反应时间以120 min为宜。

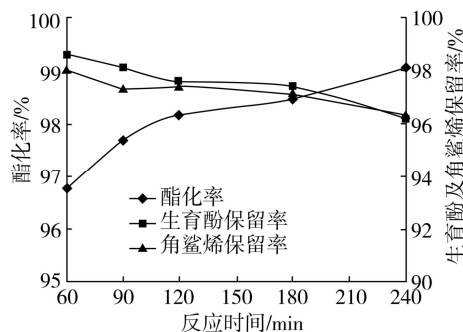


图4 反应时间对酯化率、生育酚及角鲨烯保留率的影响

2.3 最佳反应条件下酯化率、生育酚和角鲨烯保留率

根据单因素实验结果,选取浓硫酸添加量0.5%、醇油摩尔比10:1,在70℃的条件下反应120 min, SODD酯化率为98.2%,生育酚和角鲨烯的保留率分别为97.7%和97.5%。

2.4 SODD 中角鲨烯、生育酚及植物甾醇的初步提取

根据提取工艺流程,大豆油脱臭馏出物(SODD)酯化、水洗及真空干燥后,分别取一定量的酯化液放入冰箱过夜,冷析12 h后,抽滤,得到滤饼即为植物甾醇,滤液高真空蒸馏,根据蒸馏温度粗分为3段,即脂肪酸甲酯组分、角鲨烯组分及天然 V_E 组

分,最后残余黑脚。实验重复5次,植物甾醇提取结果见表2。

表2 植物甾醇提取结果

项目	实验1	实验2	实验3	实验4	实验5
酯化液质量/g	200.0	400.0	500.0	500.0	600.0
滤饼质量/g	22.8	47.6	66.5	58.4	72.8
滤液质量/g	175.9	362.3	445.1	455.8	538.5
滤饼植物甾醇含量/%	66.8	62.5	57.4	65.2	63.8
滤液植物甾醇含量/%	1.45	1.56	1.60	1.45	1.30

收集压滤去除植物甾醇后的滤液,取500.0 g放入1 000 mL的圆底烧瓶中,在真空50~100 Pa条件下蒸馏,根据温度初步分为脂肪酸甲酯段、角鲨烯段、生育酚段及残留的高沸黑脚,各组分含量见表3。

表3 高真空蒸馏实验结果

项目	脂肪酸甲酯组分	角鲨烯组分	生育酚组分	黑脚
温度范围/℃	≤210	210~250	250~290	≥290
质量/g	245.6	47.7	120.2	85.1
角鲨烯含量/%	0.1	12.2	3.6	0
角鲨烯得率/%	3.1	54.1	40.2	0
天然V _E 含量/%	0.10	6.2	28.6	0.30
天然V _E 得率/%	0	7.6	88.2	0

注:蒸馏时质量会有少量损失,甲酯及黑脚中生育酚含量极低,故收率基本可以忽略。

由表2~表3可以看出,通过酯化—高真空蒸馏工艺,可以从SODD中同时提取植物甾醇、角鲨烯及生育酚组分。冷析过程中得到植物甾醇粗品含量在50%~70%之间,后续可以通过溶剂结晶精制得到高纯度的植物甾醇。蒸馏过程中通过温度变化分离得到的组分初步分为脂肪酸甲酯、角鲨烯、生育酚及黑脚4个部分,其中角鲨烯部分中角鲨烯含量为12.2%,得率54.1%;生育酚部分中生育酚含量28.6%,得率88.2%,基本达到同时富集生育酚和角鲨烯的目的。此外通过蒸馏实验表明,角鲨烯与生育酚沸点比较接近,简单蒸馏很难将角鲨烯和生育酚完全分离,后续可以考虑高效的精馏方式,利用高真空精馏分离角鲨烯与生育酚。

目前植物角鲨烯的提取分离多采用植物油为原料,价格昂贵,成本较高,DD油来源广泛,成本低廉,是提取角鲨烯的理想原料。当前从DD油中提取角鲨烯的研究往往与生育酚、植物甾醇等营养素的提取分离开来,陷入两个极端,要么只重视角鲨烯的提取而忽略生育酚和植物甾醇,要么只重视生育酚和植物甾醇而忽略角鲨烯。如文献^[14-15]中从

SODD中提取角鲨烯均采用醇碱皂化工艺,提取不皂化物,然后采用分子蒸馏工艺,而忽略其中附加值更高的生育酚和植物甾醇。这种思路必然会导致提取角鲨烯的成本高,资源利用率低,失去工业化价值,这也是导致目前植物角鲨烯迟迟未能工业化的主要原因。针对目前的现状,笔者认为,从DD油中提取角鲨烯,需要全局考量,针对植物甾醇、角鲨烯及生育酚等营养素的各性质,选择对应工艺,开发出各自的产品链,方能降低生产成本,提高资源利用率,增强植物角鲨烯产业的竞争力^[4]。

3 结论

本研究采用酯化—高真空蒸馏工艺路线,实现了从SODD中同时富集角鲨烯、生育酚及植物甾醇的目的。角鲨烯含量从2.21%富集到12.2%,生育酚含量从7.95%富集到28.6%,植物甾醇从8.74%富集到60%左右。本工艺避免了传统工艺(皂化—萃取—分子蒸馏)中强碱对生育酚的破坏,此外还能回收脂肪酸甲酯,减少强酸、强碱及有机溶剂的使用,提高资源利用率,极大降低相关产品的生产成本,为后续角鲨烯工业化生产提供参考依据。

参考文献:

- [1] GUNAWAN S, JUY H. Vegetable oil deodorizer distillate: characterization, utilization and analysis [J]. Separation & Purification Reviews, 2009, 38(3): 207-241.
- [2] 吴时敏. 角鲨烯的开发利用[J]. 粮食与油脂, 2001(1): 36.
- [3] 张莉华, 许新德, 邵斌等. 油脂加工副产物—脱臭馏出物的综合利用[J]. 中国食品添加剂, 2015, 1: 157-164.
- [4] 代志凯, 李祥清, 马金萍, 等. 植物角鲨烯提取研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2017(6): 27-31.
- [5] 鲁志成, 谷克仁, 冶保献, 等. 浓硫酸催化脱臭馏出物脂肪酸甲酯化工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2005(3): 21-23.
- [6] GB/T 5530—2005, 动植物油脂酸值和酸度的测定[S].
- [7] GB/T 5534—2008, 动植物油脂皂化值的测定[S].
- [8] GB/T 5535—2008, 动植物油脂不皂化物测定[S].
- [9] GB/T 5528—2008, 动植物油脂水分及挥发物含量测定[S].
- [10] 李祥清, 代志凯, 马金萍, 等. 气相色谱法测定脱臭馏出物中角鲨烯的含量[J]. 中国食品添加剂, 2017(1): 184-187.
- [11] 王义永, 缪飞, 许新德, 等. 硫酸对大豆油脱臭馏出物中天然维生素E和植物甾醇的影响[J]. 中国食品添加剂, 2014(3): 152-157.
- [12] 鲁志成, 谷克仁, 冶保献. 真空蒸馏—萃取法提纯天然生育酚的工艺[J]. 中国油脂, 2009, 34(1): 63-65.
- [13] BONDIOLI P, MARIANI C, LANZANI A, et al. Squalene recovery from olive oil deodorizer distillates[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1993, 70(8): 763-766.
- [14] 丁辉, 程楠, 齐德珍, 等. 大豆油脱臭馏出物中角鲨烯的富集研究[J]. 化学工业与工程, 2012, 29(4): 15-20.
- [15] 陈璐, 曹栋, 丁敏, 等. 大豆油脱臭馏出物中角鲨烯提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(9): 67-70.