

脱臭馏出物中植物甾醇的回收和精制

许文林, 王雅琼, 鲁萍

(扬州大学化学化工系, 江苏 扬州 225002)

摘要:以脱臭馏出物为原料,采用甲醇酯化、结晶分离、溶剂重结晶净化精制工艺,对回收和精制植物甾醇的过程进行了研究.实验结果表明,应用该工艺从油脂脱臭馏出物中提取的植物甾醇含量大于95%,过程总收率达80%以上,为从脱臭馏出物中提取植物甾醇的工业化生产提供了技术依据.

关键词:脱臭馏出物;植物甾醇;回收精制

中图分类号:TQ645 文献标识码:A 文章编号:1009-606X(2002)02-0167-04

1 前言

近几十年来,由于美国、欧洲和日本等国家对植物甾醇在医药中应用的理论和技术上的突破,使甾醇的开发研究进入了最盛时期,世界精制混合植物甾醇的年产量已超过千余吨^[1,2].我国也早在70年代就研制出了以牙周宁为代表的植物甾醇药品(有效含量为60%).中科院上海有机所和上海生物工程中心以主要含谷甾醇的植物甾醇为原料,经微生物发酵转换制备甾体药物的中间体雄甾-1,4-二烯-3,17-二酮(ADD)和雄甾-4-烯-3,7-二酮(4AD)已获成功.通过微生物降解脱掉植物甾醇的侧链可将其转化为ADD和4AD,从ADD和4AD开始可合成几乎所有的甾体药物,此外植物甾醇在日用化工、纺织以及动物生长剂方面也有广泛的用途,因此,植物甾醇用途极为广泛^[3].

植物甾醇主要来源于植物油精炼下脚料,特别是脱臭馏出物(又名DD油)^[4-6].在油脂脱胶、脱酸、脱色、脱臭等精炼过程中,不皂化物进入油脚、皂脚、脱色白土、脱臭馏出物等副产物中.脱臭馏出物因植物油的品种不同,其混合植物甾醇中所含的甾醇种类和含量也不同.混合植物甾醇中随侧链基团不同,种类繁多,结构复杂.在制油脱臭馏出物中提取得到的混合植物甾醇中主要含有 β -谷甾醇、豆甾醇、菜油甾醇及菜子甾醇等.其中以 β -谷甾醇、豆甾醇为主要成份,约占60%以上.豆油中还有微量的 β -谷甾醇的异构体 γ -谷甾醇等.

虽然从脱臭馏出物中提取甾醇的方法各异,但其原理一般是基于原料组成的化学性质、物理性质方面的差异进行分离与提纯.目前主要的生产和研究的分离与提纯方法有:

(1) 溶剂结晶法^[4],是实验研究植物甾醇分离提纯的主要方法,该法操作步骤多,溶剂用量大,回收困难,甾醇的收率低,因此目前还难以工业化.

(2) 络合法^[4],是将脱臭馏出物进行皂化、酸分解、萃取、络合反应、分离络合物和络合物分解制得甾醇粗品.该工艺溶剂回收困难,生产成本低,仍处于实验研究阶段.

(3) 干式皂化法^[4],是将脱臭馏出物用熟石灰或生石灰在60~90°C皂化,然后用机器粉碎膏状物,经溶剂萃取、浓缩得到粗甾醇,再经过洗涤去杂、脱水得到精甾醇.该法原料的利用效率、产品的纯度和收率低,改善其工艺条件以提高收率和纯度的研究工作仍在进行之中.

(4) 分子蒸馏法^[4],为目前主要的工业生产方法,工艺流程是首先将脱臭馏出物酯化,然后进行洗涤,减压脱除低碳醇.通过蒸馏回收易挥发组份脂肪酸酯,残液进行分子蒸馏回收维生素E.

收稿日期:2001-06-14, 修回日期:2001-10-14

基金项目:江苏省教委自然科学基金(编号:99KJB50007);江苏省“青蓝工程”跨世纪学术带头人基金资助项目

作者简介:许文林(1963-),男,江苏苏州市人,博士,教授,化学工程与工艺专业.

经分子蒸馏的残渣进行皂化反应、丙酮提取得到粗甾醇制品,最后经过脱色、重结晶得到精制甾醇.该工艺的主要缺点是流程长、操作步骤多、产品的纯度和收率比较低,而且需要反复进行分子蒸馏才能很好地分离出维生素 E 和脂肪酸酯类,从而便于甾醇的萃取.

我国是油脂生产大国,作为植物油精炼中脱臭工序副产品脱臭馏出物的合理利用已成为当前重点解决的问题之一.为此,本研究针对分子蒸馏分离精制植物甾醇工艺,对回收和精制植物甾醇的工业生产过程进行了改进,采用了甲醇酯化、结晶分离、以丙酮为溶剂重结晶净化精制工艺,对植物甾醇的分离精制过程进行了研究.

2 实验

2.1 脱臭馏出物中甾醇的回收和精制

植物甾醇常温下为固态物质,溶解于氯仿、乙醚、苯、醋酸乙酯、二硫化碳,较难溶于乙醇和丙酮,不溶于水、碱和酸.因此脱臭馏出物中甾醇的回收和精制可以利用原料组成的化学性质及物理性质方面的差异进行分离,并通过甾醇在溶剂中的重结晶特性进行净化精制.

2.2 实验流程

实验流程如图 1 所示,将脱臭馏出物以浓硫酸作催化剂、甲醇为溶剂和反应物,加热回流进行酯化反应,经中和洗涤后,再将溶液冷却结晶过滤,滤饼为结晶粗甾醇.粗甾醇以丙酮为溶剂升温溶解进行重结晶净化精制,制得精制植物甾醇;滤液在真空下通过四级分子蒸馏装置蒸馏,将维生素 E、脂肪酸甲酯与渣油进行分离和浓缩,即可得到含量较高的维生素 E、脂肪酸甲酯及渣油浓缩物.

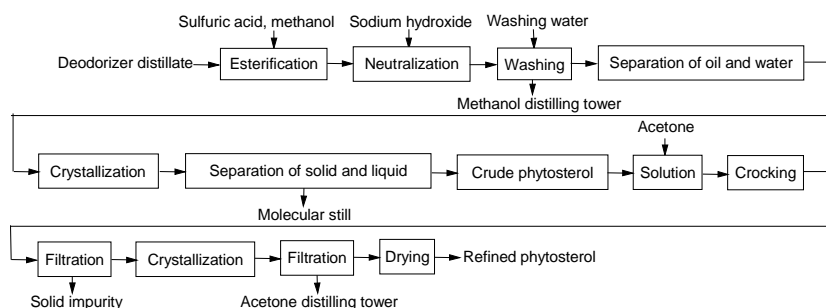


图 1 从油脂脱臭馏出物中提取植物甾醇实验流程图

Fig.1 Schematic diagram for the separation and purification of phytosterol from deodorizer distillates

2.3 分析测试方法

脱臭馏出物和植物甾醇的分析采用毛细管柱气相色谱法^[7-10].定量分析时,配制一系列加有内标物的标准溶液,然后以标准物与内标物的浓度比为纵坐标,对应峰面积比为横坐标作图,得到各组份与内标物的相关曲线,测定组份的含量.植物甾醇总含量为 β -谷甾醇、豆甾醇、菜油甾醇及菜子甾醇含量的总和.

3 实验结果与讨论

3.1 原料组成

来自精炼油厂的大豆油、菜籽油和米糠油脱臭馏出物组成见表 1.由表可见大豆油和菜籽油脱臭馏出物是回收甾醇和维生素 E 的适宜原料,因此实验中采用这两种脱臭馏出物为原料进行研究.

表 1 精炼油厂大豆油、菜籽油、米糠油脱臭馏出物含量

	Deodorizer distillates from different raw materials		
	Soybean oil (%)	Rapeseed oil (%)	Rice oil (%)
Free acids	21~24	18~23	18~28
Steroids	22~31	24~37	10~15
Tocopherols	7~13	8~12	3~6

3.2 分离制得的植物甾醇的组成

按照图 1 所示的实验流程分离得到的中间产物—粗甾醇的含量见表 2，粗甾醇再经丙酮重结晶精制得到的精甾醇的含量见表 3。由表 2 可见，两种油的脱臭馏出物经过结晶分离后的滤饼中粗甾醇的含量在 50% 左右。由表 3 可见，粗甾醇以丙酮为溶剂重结晶分离精制后的精制甾醇含量达到 95% 以上。这是因为本工艺充分利用了甾醇容易结晶而其它杂质在丙酮中溶解度大及不结晶的特性，使粗甾醇在以丙酮为溶剂进行重结晶分离精制时，粗甾醇中的其它杂质易于在丙酮中溶解，因此大部分被留在母液中，同时由于甾醇在丙酮中形成的结晶比较完善，因而精制甾醇纯度较高。

表 2 脱臭馏出物经结晶分离后粗甾醇的含量

Deodorizer distillates	Phytosterols (%)	
	Experiment A	Experiment B
Soybean oil	52.7	51.3
Rapeseed oil	51.9	49.8

表 3 粗甾醇经重结晶分离精制后甾醇的含量

Crude phytosterols from deodorizer distillates	Refined phytosterols (%)	
	Experiment A	Experiment B
Soybean oil	96.2	95.9
Rapeseed oil	96.1	95.6

3.3 产品收率

两种不同种类的脱臭馏出物中的甾醇结晶分离后的甾醇收率、粗甾醇经重结晶分离精制后的甾醇收率及过程总收率分别见表 4、5 和 6。由表 4 可见，经结晶分离后，粗甾醇含量在 50% 左右，单程收率 $\geq 80\%$ 。由表 5 可见，经重结晶分离精制后，精制甾醇含量 $\geq 95\%$ ，单程收率 $\geq 95\%$ 。由表 6 可见，经结晶分离和重结晶分离精制后，精制甾醇含量 $\geq 95\%$ ，过程总收率 $\geq 80\%$ 。原因是该工艺在植物甾醇的提取过程中采用了先酯化再结晶的工艺，充分利用了甾醇容易结晶的特性，使甾醇通过结晶分离提取及丙酮重结晶分离精制过程中充分得以回收。滤液经分子蒸馏工艺回收得到维生素 E、脂肪酸甲酯，从而与渣油分离。该工艺与传统的分子蒸馏分离工艺相比^[4]，将粗甾醇的提取置于分子蒸馏工序之前，同时省去了皂化和丙酮提取粗甾醇工序，从而降低了甾醇的损失，同时也降低了分子蒸馏过程的负荷，因而使甾醇、维生素 E、脂肪酸甲酯的收率均得以提高。

表 4 脱臭馏出物经结晶分离后甾醇的收率

Deodorizer distillates	Raw phytosterols (%)	Total phytosterols for 10 kg raw material (kg)	Total crude phytosterols (kg)	Phytosterols (%)	Recovery (%)
Soybean oil	18.6	1.86	2.99	52.6	84.6
Rapeseed oil	21.9	2.19	3.57	51.2	83.5

表 5 脱臭馏出物经结晶分离甾醇粗产品经重结晶分离精制甾醇收率
Table 5 Recovery of refined phytosterols by the recrystallization technique

Crude phytosterols from deodorizer distillates	Crude phytosterols (%)	Total crude phytosterols (kg)	Total crude phytosterols (kg)	Refined phytosterols (%)	Recovery (%)
Soybean oil	52.6	2.99	1.60	95.7	97.4
Rapeseed oil	51.2	3.57	1.88	95.3	97.8

表 6 脱臭馏出物经分离精制操作后过程甾醇总收率
Table 6 Process recovery of refined phytosterols

Deodorizer distillates	Raw phytosterols (%)	Total phytosterols for 10 kg raw material (kg)	Total purified phytosterols (kg)	Phytosterols (%)	Total process recovery (%)
Soybean oil	18.6	1.86	1.60	95.7	82.3
Rapeseed oil	21.9	2.19	1.88	95.3	81.7

4 结论

本工艺采用了甲醇酯化、结晶分离、以丙酮为溶剂重结晶精制甾醇的工艺，通过先酯化再结晶的甾醇回收精制工艺，充分利用了甾醇容易结晶的特性，使甾醇在结晶分离提取及丙酮重结晶分离精制过程中充分得以回收，甾醇的总收率达 80% 以上，精制甾醇的含量达到了 95%。该工艺与传统的分子蒸馏分离工艺相比，将粗甾醇的提取置于分子蒸馏工序之前，同时省去了皂化和丙酮提取粗甾醇工序，不仅提高了甾醇的收率，而且简化了工艺流程。

参考文献:

- [1] 谢阶平. 中国油脂工业的现状和“九五”设想 [J]. 中国油脂, 1996, 21(2): 6-7.
- [2] 周宝兰, 厉秋岳, 崔杨棣, 等. 我国三种大宗植物油中甾醇含量及其组成的调查(上) [J]. 中国油脂, 1990, 15(5): 28-34.
- [3] 张根旺, 刘景顺. 油脂工业副产品综合利用 [M]. 北京: 中国财经出版社, 1988. 1-126.
- [4] 裴爱泳, 吴时敏. 脱臭馏出物中植物甾醇的回收 [J]. 中国油脂, 1997, 22(3): 49-50.
- [5] Swern D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol.1, 4th Ed. [M]. New York: John Wiley & Sons, 1979. 53-69.
- [6] Holman R T, Lundberg W O, Malkin T. Progress in The Chemistry of Fats and Other Lipids, Vol.1 [M]. London: Pergamon Press LTD, 1952. 18-69.
- [7] Abidi S L, List G R, Rennick K A. Effect of Genetic Modification on the Distribution of Minor Constituents in Canola Oil [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1999, 76(4): 463-467.
- [8] De Blas O J, Gonzalez A. Determination of Sterols by Capillary Column Gas Chromatography. Differentiation Among Different Types of Olive Oil: Virgin, Refined, and Solvent-extracted [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(12): 1685-1689.
- [9] 戴玲妹, 祝心茹, 赵天贵. 维生素 E 中游离甾醇的气相色谱分析 [J]. 中国油脂, 2000, 25(3): 41-42.
- [10] 李和. 植物油不皂化物的色谱分离 [J]. 中国油脂, 1997, 22(6): 48-50.

Purification and Recovery Processes of Phytosterols from Deodorizer Distillates

XU Wen-lin, WANG Ya-qiong, LU Ping

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002, China)

Abstract: The purification and recover processes of phytosterols from deoderizer distillates were studied by the estertification, crystallization and recrystallization technique. The experimental results showed that the purity of photosterols is more than 95% and the total recovery is more than 80%.

Key words: phytosterols; deoderizer distillate; purification and recover