

天然维生素E的提取

陈大淦

(粮油系)

由于一系列动物实验证实了天然维生素E无论在生理活性及安全性方面均优于合成的维生素E,因此在医药、化妆品及食品、饲料添加剂中都应用天然的维生素E。如目前世界上医药、生化工作者已高度重视的月见草油,由于其在治疗高血脂症及肥胖症具有明显疗效而用作治疗药物和保健营养食品。然而在月见草油中必须配入维生素E才有效果。维生素E本身具有很高的营养价值和医疗效用,同时它又是一种极有效的天然抗氧化剂,它能使月见草油中极易氧化变质的 γ -亚麻酸得到保护,而 γ -亚麻酸是植物界中罕见的,人体又不能制造的必需脂肪酸。据日本“每日新闻”1984年12月3日报道,月见草油营养胶囊每粒450毫克,每瓶100粒售价1.3万日元(折合人民币约100元)。我国的月见草种子在数年前为外商大量收购,制成药物和油脂再转销国外,获利10倍以上。现我国已能制成同样的月见草油软胶囊,然而配入的维生素E都是合成的,因此在价格上就比日本的低得多。基于国内天然维生素E的提取和生产尚处试验及试生产阶段,而在食品及医药保健上天然维生素E的需要量却与日俱增。因此,深入研究植物油中广泛存在的天然维生素E的提取与精制工艺是很有意义的。

1 维生素E的存在及其分子结构

维生素E(Vitamin E)又叫生育酚(Tocopherol),广泛存在于植物绿色部分及禾本科种子的胚芽中。例如小麦胚芽中含量为0.3~0.5%,米胚芽中为49.2毫克/100克。自然界中维生素E不止一种,它是由7~8种异构体组成的一组同族物。由于维生素E是一种脂溶性维生素,因此从胚芽中提取的胚芽油中仍保留有大部分维生素E,其量与油脂的种类有关,各种植物油中天然维生素E的含量如表1所示。

精炼油中维生素E的量约为毛油中的60~70%其损耗大部分残留于皂脚及脱臭馏出物中。

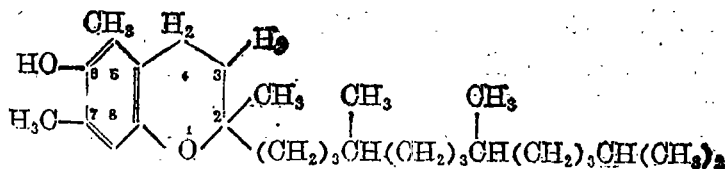
据报道^[2],米胚芽中维生素E含量与小麦胚芽油中的含量相当。

由表1可知,大豆油、玉米胚芽油、小麦胚芽油的维生素E含量较高,其中尤以小麦胚芽油最高,且除上述4种成分外还含有少量的生育三烯酚4(tocotrienol),这些成分都是合成维生素E中没有的,因此美国把小麦胚芽油作为保健食品而普受欢迎。1975年以前日本从美国进口小麦胚芽油,每年在20亿日元以上,此后日本增加了米胚芽油的提取而减少了进口。

表1 各种植物油中天然维生素E的含量^[1]

油脂	含量(mg/100g)	粗 油				精 制 油	
	总 量	α	$\beta + \gamma$	δ	总 量	α	
大 豆 油	87~113	5~16	58~76	22~33	72~117	5~12	
棉 子 油	84~96	41~49	35~50	0.4~0.8	42~69	21~37	
玉米胚芽油	84~148	7~31	74~113	2~6	68~77	14~21	
菜 子 油	52~75	16~22	31~52	0.8~2	34~52	12~18	
葵 花 子 油	51~74	47~72	2~7	~1	32~52	29~49	
米 糠 油	41~54	29~45	5~13	0.4~0.9	23~35	19~30	
红 花 子 油	45~54	43~51	2~8	~0.8	27~35	24~32	
棕 榈 油	13~19	11~17	1~3	0.2	8~15	7~13	
椰 子 油	0.3~2.5	0.1~0.5	0.2	~0.2	0.2~0.9	0.1~0.7	
小麦胚芽油		117.9	89.2	11.8			

维生素E同族物的结构式如下:



α -生育酚(5,7,8-三甲基生育酚)

β -生育酚(5,8-二甲基生育酚)

γ -生育酚(7,8-二甲基生育酚)

δ -生育酚(8-甲基生育酚)

在烃基侧链上有3个双键存在时称为生育三烯酚。

2 维生素E的提取、浓缩与精制

由于胚芽油中天然维生素E的含量较高,因此可以把胚芽油直接用于营养补助食品中,例如已有把小麦胚芽油添加到月见草油中而增加月见草油中天然维生素E含量的办法,但要制成维生素E含量超过250毫克/100克油,乃至550毫克/克的制剂,就必须进行浓缩与精制。

从油脂精炼过程中富集维生素E的办法是最经济和合理的方法,而从油脂脱臭时所得的馏出物中富集维生素E是一个很好的源泉,在脱臭时随高真空和高温的蒸汽带出了很多的物质,其中含有较多的维生素E。另一源泉得自油脂碱炼时所得的皂脚,因为皂化时生成的胶体吸附了大量的不皂化物,其中也包括维生素E。国外提取天然维生素E大都来自这两方面。

下面介绍几种维生素E的提取、浓缩及纯化技术。

2.1 从皂脚中提取

2.1.1 从胚芽油或米糠油的皂脚中，以0.5摩尔的氢氧化钠乙醇液进行补充皂化，用极性溶剂甲醇、乙醇或丙酮萃取，得不皂化物溶液经冷冻后分离出蜡及部分甾醇，溶液经活性炭脱色得浓缩维生素E，含量10~15%，再经分子蒸馏可得更高浓度和更纯的生育酚^[3]。

2.1.2 皂脚先经甲酯化使脂肪酸变成脂肪酸甲酯，把甲酯蒸馏除去，残余物用有机溶剂萃取，萃取液经柱色谱分离，可制得食品级生育酚^[4]。

2.2 从脱臭馏出物中提取

脱臭馏出物的馏出量和组成原料油的种类、脱臭时的操作条件、脱臭装置的构造及回收方法有关，脱臭条件及回收方法不同，其组成有较大的变化。一般说来，脱臭馏出物的量约为脱臭油的0.3~0.6%^[1]，采用间歇脱臭装置脱臭，馏出物的量较少，而连续装置得到的馏出物就较多。脱臭馏出物中维生素E的含量也与油脂种类有关，各种油脂脱臭馏出物中生育酚的含量见表2。

表 2 各种油脂脱臭馏出物中生育酚的含量^[1]

油 脂	生育酚含量 V.E 总量	α 占总量(%)	$\beta + \gamma$ 占总量(%)	δ 占总量(%)
大 豆 油	8~20	15~20	45~50	25~30
菜 子 油	7~10	30		
棉 子 油	6~15	48~50	50~52	
米 糠 油	2~5	62	37	1
玉米胚芽油	7~11	10~15	85~90	
葵 花 子 油	7~15	96	4	
红 花 子 油	7	84	14.5	1.5
棕 桐 油	0.3~0.5	21~25		

从脱臭馏出物中浓缩分离生育酚可采用不同的方法。最典型的方法是首先将脂肪酸成分用低级醇进行酯化，用蒸馏的方法将它们与高沸点的成分分开。对于甾族化合物的分离则利用它们在溶剂中的溶解度不同或利用其熔点不同。对于烃类可用溶剂分离，不饱和烃类可用硫酸处理除去。此外吸附色谱或离子交换色谱也是一种极为有效的分离方法。

2.2.1 从大豆脱臭馏出物分离生育酚^[1] 在大豆油馏出物(生育酚约为15~17%)中加入5倍量的甲醇，使之溶解，用浓硫酸作催化剂，加热回流使之酯化，中和后将甲醇溶液冷却至1~2℃，有时可达-5~-8℃，过滤除去甾醇结晶，滤液去除溶剂后在 10^{-2} ~ 10^{-3} 毫米汞柱下进行分子蒸馏，将脂肪酸酯类与生育酚的浓缩物分开，按次序反复进行分子蒸馏，则可达到较高浓度的生育酚浓缩物。对于生育酚同族中物质的分离，则可采用硅胶色谱分离。所得生育酚浓缩物的结果见表3。

表3 大豆脱臭馏出物分离实例^[1]

馏出物 项目	1	2	3
生育酚总量(%)	14.8	17.3	20.6
脂肪酸酯收量(%)	46.9	36.9	27.3
甾醇收量(%)	15.4	24.0	21
生育酚浓缩物 (70%以上)	12.2	11.4	15.2
生育酚总回收率 (%)	57.7	47.8	51.6

纯度在70%以上生育酚浓缩物的回收率在50~60%左右。

目前日本市场上销售的天然生育酚制品的组成如表4。

表4 天然生育酚制品的组成^[1]

组 成 名 称	生育酚总量(%)	生育酚异构体(%)		
		α	$\beta + \gamma$	δ
维生素E混合物80	80	13	48	39
维生素E油700	70	11	65	24
CTA-80(供试品)	80	8	69	24
CTC-80(供试品)	80	46	52	2
COVIOX I-70	70	10~14	64~76	20~30
Covitol F(1000)	67	100		
CT-1	50	15~20	55~65	20~25
NF 4-50	50	50		
E5-67	67	100		

2.2.2 脱臭馏出物用二氧化碳氮蒸馏以除去低沸点杂质,残余物用碱处理后经真空蒸馏或用强碱性阳离子交换树脂作选择性处理,可得提纯的生育酚而用作食品添加剂及药物中。

如3千克豆油的脱臭馏出物(含生育酚15.5%)用二氧化碳进行气体蒸馏,温度180℃、残压6毫米汞柱,经2小时后得残留物1900克,用12.5%的氢氧化钠溶液处理后除去钠皂,再用热水洗涤,得提纯的油1823克,经分子蒸馏,再经脱脂反应得到浓缩的生育酚368克(浓度72.5%)^[5]。

2.2.3 100克含生育酚之豆油浓缩物(含生育酚60.6%)溶于己烷后用氢氧化钠甲醇处理,得水溶液相,其中含有生育酚和极少量的己烷,分出水溶液相,用HOAC中和,加入水,得到一个富含生育酚的己烷相,除去己烷就可得到含生育酚81.6%的产品^[6]。

2.2.4 尿素络合法将1000克含脂肪酸、三甘酯(85%)、生育酚(6%)、甾醇(3%)的脱臭馏出物,用1758克尿素(溶于8400克甲醇)在64℃下处理60分钟,把回流混合物冷却至0℃,得沉淀,经过滤除去沉淀固体,将母液及过滤液用柠檬酸将其pH调整到5.8,并浓缩成一种

油, 用三氯甲烷萃取并浓缩产生一种红色的油, 此油无固态物, 油中生育酚含量为75%^[7]。

2.2.5 从菜籽油的脱臭馏出物中提取生育酚^[8]将200克菜子油脱臭馏出物, 于温度90~100℃减压浓缩至150克, 在硫酸存在下加入甲醇84毫升, 甲苯84毫升, 于180~200℃进行甲酯化反应, 其酸值达到3毫克/克以下终止反应, 分馏除去甲苯后, 于180~200℃、15毫米汞柱蒸馏除去残存的游离脂肪酸, 得甲酯化产物110克。上强碱性树脂柱子3×40厘米, 按常法转成(OH⁻型)。用甲苯以3毫升/分洗脱, 除去非吸附的脂类和残余的脂肪酸杂质后, 用10%醋酸——甲苯溶液, 以4毫升分速度洗下被吸附的维生素E, 此洗脱液中的醋酸于80℃下断续搅拌2小时除去。分馏除去甲苯, 得维生素E 6.2克, 得率73.8%。

参考文献

- 1 日宫川高明著; 食用油制造の实际. 1988
- 2 食品开发7(3)171982
- 3 日特许公告45—23147
- 4 C.A. V102.77526h(1985)
- 5 C.A.V 105(1985) 23356w
- 6 C.A.V 104(1986) 1866738
- 7 C.A.V 105(1986) 66438s
- 8 四川省科技委员会. 菜油及其副产品综合利用调查报告汇编. 1985