

综合利用

棉油皂脚制备醋酸棉酚的研究

曹 通¹, 刘世浩¹, 张杏敏¹, 宋伟光^{1,2}, 童玉海¹, 陈运霞^{1,2}

(1. 晨光生物科技集团股份有限公司, 河北 邯郸 057250; 2. 邯郸市棉籽综合开发工程技术研究中心, 河北 邯郸 057250)

摘要:对棉油皂脚制备醋酸棉酚的工艺进行了研究。以棉油皂脚为原料,经酸化、水解、分液、结晶、过滤、干燥即可得到醋酸棉酚。通过单因素试验优化醋酸棉酚的制备工艺。结果表明:以棉油皂脚为原料,在浓硫酸添加量10%、加热时间90 min、冰醋酸与油相体积比1:3条件下,一次结晶可得到纯度88%以上的醋酸棉酚,回收率大于60%;经过一次重结晶可得到纯度98%以上的醋酸棉酚,回收率大于45%。

关键词:棉油皂脚;棉酚;醋酸棉酚

中图分类号:TQ244;S816

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)06-0137-03

Preparation of gossypol acetic acid from cottonseed soapstock

CAO Tong¹, LIU Shihao¹, ZHANG Xingmin¹, SONG Weiguang^{1,2},
TONG Yuhai¹, CHEN Yunxia^{1,2}

(1. Chenguang Biotech Group Co., Ltd., Handan 057250, Hebei, China; 2. Handan Cottonseed Comprehensive Development Engineering Technology Research Center, Handan 057250, Hebei, China)

Abstract: The preparation of gossypol acetic acid from cottonseed soapstock was studied. Gossypol acetic acid could be obtained from cottonseed soapstock through acidification, hydrolysis, separation, crystallization, filtration and drying. The preparation process of gossypol acetic acid was optimized by single factor experiment. The results showed that with cottonseed soapstock as raw material, under the conditions of dosage of concentrated sulphuric acid 10%, heating time 90 min and volume ratio of glacial acetic acid to oil phase 1:3, the purity of gossypol acetic acid after crystallization was above 88% and recovery rate was above 60%. The purity of gossypol acetic acid was above 98% and recovery rate was above 45% through re-crystallization.

Key words: cottonseed soapstock; gossypol; gossypol acetic acid

棉酚是一种多酚类的黄色或浅黄色化合物,在自然界中主要存在于棉株的各部器官当中^[1]。其中棉籽中的棉酚含量最高,一般在2%~6%之间^[2],棉籽中的棉酚集中存在于棉仁的色素腺体中。大量研究表明棉酚具有一系列的生理及药理活性,包括抗癌^[3]、抗生育^[4]和抗病毒^[5]等。游离棉酚在光、碱、热等条件下极易被氧化,通常以生理活性相当、性质更稳定的醋酸棉酚的形式进行提取和保存^[6]。

棉仁中的色素腺体可承受较强的机械力而保持完整,但遇水和极性溶剂则会溶解并释放出其中的棉酚^[7],因此Carruth^[8]最早报道了利用丙酮、乙醚等极性溶剂浸提的方法可以从棉仁或脱脂棉粕中得到醋酸棉酚。柴秀航等^[9]通过对提取次数、提取时间、提取温度、料液比等条件的优化,游离棉酚的提取率可达到89.58%。此外,棉油皂脚中也含有大量游离棉酚,最高可达8%^[10]。Dowd等^[11]报道了利用酸性丁酮溶液从皂脚中提取醋酸棉酚,经重结晶后纯度达到99%以上,回收率为58%。贾光峰等^[6]在此基础上引入超声波萃取技术可将整个提取时间缩短至4 h。

现有工艺使用酸化的有机溶剂提取皂脚中的棉

收稿日期:2017-09-22;修回日期:2017-10-26

作者简介:曹 通(1992),男,工程师,硕士,研究方向为棉籽综合加工利用(E-mail)caotong1992@163.com。

酚,再通过浓缩的方法提高溶液中棉酚的含量,使棉酚的含量达到结晶的要求,然后加入冰醋酸生成醋酸棉酚结晶(沉淀)。在大规模生产中,使用有机溶剂会大大增加生产成本和危险性;从有机溶剂和冰醋酸混合溶液中回收溶剂和醋酸也比较困难。

棉油皂脚中含有 20%~30% 的脂肪酸钠、10%~15% 的脂肪酸甘油酯和 50% 左右的水分及挥发性成分。脂肪酸钠是一种常见的乳化剂,可使皂脚中的油和水呈稳定的乳化状态。向皂脚中加强酸可以使脂肪酸钠转化为脂肪酸,静置后分为油层和水层,同时皂脚中的棉酚全部转移到油相当中。油相质量为皂脚的 30%~35%,油相中棉酚含量也可达到皂脚的 3 倍左右,无需浓缩即可达到结晶要求。向油相中直接加入冰醋酸就能得到醋酸棉酚结晶。

本研究从降低成本、工业化生产的角度出发,对从棉油皂脚中提取醋酸棉酚的工艺进行了进一步的改进和优化,以期对醋酸棉酚的生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

棉油皂脚:晨光生物科技集团股份有限公司;浓硫酸、冰醋酸、丙酮等试剂均为市售分析纯;醋酸棉酚标准品:购于 Sigma 公司。

1.1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪:美国沃特世公司;R201BL 型旋转蒸发仪:上海申生科技有限公司;AL104 型电子天平:瑞士梅特勒公司。

1.2 试验方法

1.2.1 醋酸棉酚的提取和纯化

棉油皂脚为混合油碱炼所得,碱炼过程中加入植酸钠防止游离棉酚被氧化。称取 100 g 棉油皂脚并加热至 55~60℃,边搅拌边缓慢加入浓硫酸;边搅拌边加热至 95℃,保持一定时间;静置 1 h 使溶液分层,分液得到上层油相;向油相中加入一定体积的冰醋酸,缓慢搅拌使醋酸棉酚结晶和沉淀;最后经减压抽滤、正己烷洗涤、真空干燥得到醋酸棉酚粗品。油相在 18℃ 以下会凝固,因此结晶温度要控制在 18℃ 以上。

将醋酸棉酚粗品以料液比 1:5 重新溶解到丙酮中;过滤后加入 1/5 体积的冰醋酸并静置 30 min;最后经减压抽滤、正己烷洗涤、真空干燥得到精制醋酸棉酚。

1.2.2 醋酸棉酚纯度测定

本方法在醋酸棉酚行业标准(GH/T 1062—2010)所述检测方法的基础上进行改进。使用丙酮

将醋酸棉酚溶解配置成待测样品,流动相为甲醇-0.1% 磷酸水溶液(体积比 85:15),使用 C18 色谱柱在 350 nm 波长下进行检测,采用外标法对样品的纯度进行计算。

2 结果与讨论

2.1 浓硫酸添加量对醋酸棉酚回收率和纯度的影响

保持加热时间 60 min,冰醋酸与油相体积比 1:2,使用同一批棉油皂脚作为原料,改变浓硫酸的添加量进行试验,考察浓硫酸添加量对醋酸棉酚回收率和纯度的影响,结果如图 1 所示。

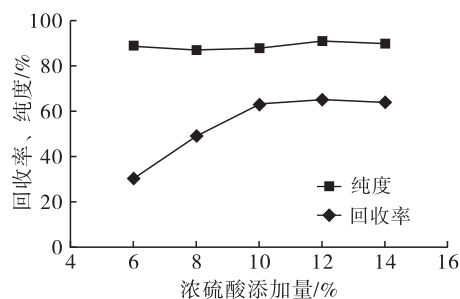


图 1 浓硫酸添加量对醋酸棉酚回收率和纯度的影响

由图 1 可知,浓硫酸添加量为 6%~10% 时,随着浓硫酸添加量的增加,回收率迅速增加,继续增加浓硫酸添加量,回收率趋于稳定。浓硫酸的添加量较低时脂肪酸钠不能完全转化成脂肪酸,水层和油层中间存在乳化层,油相得率降低从而影响醋酸棉酚回收率。棉油皂脚中还存在大量结合棉酚,这些结合棉酚是在棉籽油碱炼过程中,游离棉酚与磷脂、氨基酸、糖类等发生反应形成的 Schiff's 化合物。在酸性、加热的条件下结合棉酚会部分水解成游离棉酚,这也会导致在一定范围内增加浓硫酸的添加量会使回收率有所提高。随着浓硫酸添加量的增加,产品纯度基本不变。因此,10% 为最佳浓硫酸添加量。

2.2 加热时间对醋酸棉酚回收率和纯度的影响

保持浓硫酸添加量 10%,冰醋酸与油相体积比 1:2,使用同一批棉油皂脚作为原料,改变加热时间,考察加热时间对醋酸棉酚回收率和纯度的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着加热时间的延长,回收率先升高后降低,加热时间为 90 min 时,回收率最大。随着加热时间的延长,产品纯度变化较小。一方面,加热时间过短同样会使油相和水相分层不彻底,影响醋酸棉酚回收率,加热 60 min 以上可保证彻底分层。另一方面,在一定时间内结合棉酚会不断水解释放出游离棉酚,但加热也会造成游离棉酚的氧化。

结合两方面的因素,加热时间 90 min 为最佳条件。

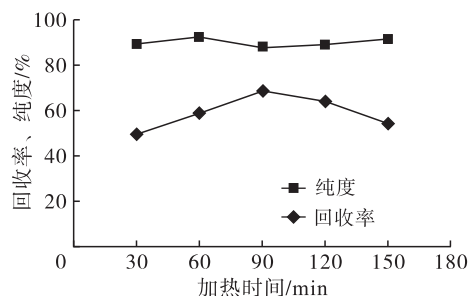


图2 加热时间对醋酸棉酚回收率和纯度的影响

2.3 冰醋酸与油相体积比对醋酸棉酚回收率和纯度的影响

醋酸棉酚的结晶实际上是一个边反应边结晶的过程,醋酸与游离棉酚按照 1:1 的摩尔比反应生成醋酸棉酚。该反应是可逆反应,增加冰醋酸的浓度有利于反应向正反应方向进行。控制浓硫酸添加量 10%,加热时间 90 min,使用同一批棉油皂脚作为原料,改变冰醋酸的添加量,考察冰醋酸与油相体积比对醋酸棉酚回收率和纯度的影响,结果如图 3 所示。

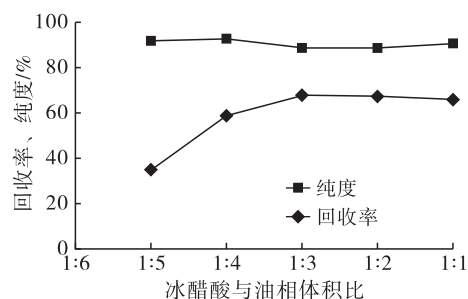


图3 冰醋酸与油相体积比对醋酸棉酚回收率和纯度的影响

由图 3 可知,随着冰醋酸与油相体积比的增加,回收率先增加后趋于稳定。冰醋酸与油相体积比为 1:3 时,回收率最大。随着冰醋酸与油相体积比的增加,产品纯度变化较小。因此,最佳的冰醋酸与油相体积比为 1:3。

在浓硫酸添加量 10%、加热时间 90 min、冰醋酸与油相体积比 1:3 条件下,得到的醋酸棉酚纯度为 88% 以上,回收率大于 60%。

2.4 重结晶提高醋酸棉酚纯度

将 10 g 纯度为 90% 左右的醋酸棉酚重新溶解在 50 mL 丙酮中,过滤除掉不溶性杂质,向滤液加入 10 mL 冰醋酸并静置 30 min 等待沉淀,过滤、洗涤、干燥后即可得到高纯度醋酸棉酚。以纯度为

90.20% 的醋酸棉酚按照上述过程进行重结晶,3 组平行试验得到的醋酸棉酚纯度分别为 98.42%、98.73% 和 99.29%,醋酸棉酚回收率分别为 45.83%、45.24% 和 45.09%。

3 结论

单因素试验结果表明以棉油皂脚为原料,制备醋酸棉酚的最佳工艺条件为浓硫酸添加量 10%、加热时间 90 min、冰醋酸与油相体积比 1:3,在此条件下,直接一次结晶可得到纯度 88% 以上的醋酸棉酚,回收率大于 60%。经过一次重结晶即可得到纯度 98% 以上的醋酸棉酚,回收率大于 45%。

参考文献:

- [1] 刘军,徐志宏,魏振承,等.棉酚的综合利用研究进展[J].中国油脂,2008,33(8):6-10.
- [2] 黄永林,阮俊,杨雄辉,等.棉籽中游离棉酚的含量测定[J].广西植物,2001,21(4):371-373.
- [3] CHANG C J, GHOSH P K, HU Y F, et al. Antiproliferative and antimetastatic effects of gossypol on Dunning prostate cell - bearing Copenhagen rats [J]. Res Commun Chem Pathol Pharmacol, 1993, 79(3): 293 - 312.
- [4] COSENTINO M J, MATLIN S A. Pharmacological developments in male contraception [J]. Expert Opin Inv Drug, 1997, 6(6): 635 - 653.
- [5] LIN T S, SCHINAZI R, GRIFFITH B P, et al. Selective inhibition of human immunodeficiency virus type 1 replication by the (-) but not the (+) enantiomer of gossypol [J]. Antimicrob Agents Ch, 1989, 33(12): 2149 - 2151.
- [6] 贾光锋,邸幼军,李文孝.超声波强化技术在萃取皂脚棉酚中的应用[J].食品工业,2012(7):94-96.
- [7] 乔国平,王兴国,汪勇.棉酚的制取及其用途[J].中国油脂,2002,27(3):58-59.
- [8] CARRUTH F E. Contribution to the chemistry of gossypol, the toxic principle of cottonseed [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 40(4): 647 - 663.
- [9] 柴秀航,付元元,毕艳兰,等.棉仁中游离棉酚提取工艺的优化[J].中国油脂,2014,39(5):61-65.
- [10] DOWD M K. Compositional characterization of cottonseed soapstocks [J]. J Am Oil Chem Soc, 1996, 73(10): 1287 - 1295.
- [11] DOWD M K, PELITIRE S M. Recovery of gossypol acetic acid from cottonseed soapstock [J]. Ind Crop Prod, 2001, 14(2): 113 - 123.