



ZHIWU YOU

植物油 副产品的 综合利用

河南科学技术出版社

植物油副产品的综合利用

张根旺 刘景顺

河南科学技术出版社

内 容 提 要

本书叙述了植物油料提取油脂以后的副产品的综合利用,包括油脂精炼各阶段产生的副产品的利用、饼粕的利用、油料皮壳的利用以及制皂废液水的利用。内容安排侧重实用,着重介绍生产工艺和设备,辅之以必要的理论说明,并对产品的性质和用途作了简要介绍。可供粮油、食品、化工、医药、轻工等部门的科研和生产单位参考,也可供大专院校有关专业的师生参考。

植物油副产品的综合利用

张根旺 刘景顺

责任编辑 刘振杰

河南科学技术出版社出版

河南第一新华印刷厂印刷

河南省新华书店发行

787×1092毫米 16 开本 17.75印张 442千字

1982年12月第1版 1982年12月第1次印刷

印数: 1—7,800册

统一书号15245·20 定价 1.85元

前 言

植物油料是主要经济作物之一。我国幅员辽阔，不同的地形、气候和土壤条件，适于各种油料作物和野生油料的生长，蕴藏的植物油料资源极为丰富。

油厂从油料种子中取出毛油并精炼制得成品油后，饼粕、皮壳、油脚等即为副产品。这些副产品长期未得到很好地利用。到目前为止，我国年产一百多亿斤各种油籽饼粕的绝大部分仍直接下地作肥料，浪费了大量营养物质；油脂的各种油脚的利用水平也很低。有的油脚甚至被废弃，殊为可惜！实际上，饼粕是人类和动物非常需要而富于营养的蛋白质的重要来源之一；皮壳和油脚等则可用以制取很多有价值的医药、化工等产品。

近几年来，一些油脂企业开展一业为主、多种经营，在综合利用植物油料资源上有了新的发展。如综合利用棉籽，可生产棉清油、润滑脂、棉短绒、糠醛等十余种产品；利用米糠制油精炼后的下脚料，可生产脂肪酸、谷维素、谷固醇、糠蜡等多种产品。这样一来，棉籽和米糠的经济价值比单纯制油提高几倍、十几倍乃至几十倍。不仅为国家创造了财富，为人民生活及工农业生产提供了所需的原料及产品，同时还有利于改善环境卫生。

本书包括油脂精炼各阶段产生的副产品的利用、油籽饼粕的利用、油料皮壳的利用以及制皂废液水的利用。内容叙述侧重实用，不谋求有关产品自身的完整性、系统性。原则上凡生产中已有比较成熟经验的产品，对其生产工艺和设备的介绍较为详细，并给以必要的理论说明。油厂的一些同志希望能见到设备计算的资料，但由于这方面参数的测定很不完整，我们仅以脂肪酸和谷维素生产过程中主要设备的计算作为示例加以叙述，以供参考。

这本书之所以能和读者见面，一个重要的原因是得益于浙江、陕西、上海、江苏、湖南、吉林、江西等地有关部门和单位的宝贵经验；于森、高伯棠、吴伯倬同志对本书的编写给了很大帮助；董声蓉同志为全书绘制插图；董秀芸同志也对本书的编写工作给予积极支持。对于这些，我们谨表深切的谢意。

由于我们的学术水平低，经验不足，错误和不当之处，欢迎读者批评指正。

张根旺 刘景顺

目 录

第一章 油脂精炼副产品的利用 (一)	(1)
第一节 水化油脚中磷脂的提取	(1)
第二节 油脂精炼下脚料中不皂化物的提取	(9)
第三节 米糠油脱蜡时蜡油的利用	(19)
第四节 棉酚的提取和精制	(28)
第五节 油脂冬化及回收固体脂	(43)
第六节 油脂脱色废漂土の利用	(46)
第二章 油脂精炼副产品的利用 (二)	(48)
第一节 皂脚脂肪酸的提取和分离	(48)
第二节 从米糠油皂脚中提取谷维素	(90)
第三节 油脂碱炼皂脚的其它利用	(104)
第三章 油籽饼粕的利用	(127)
第一节 饼粕作饲料	(128)
第二节 饼粕制食用粉	(139)
第三节 饼粕中蛋白质的制取	(146)
第四节 从米糠饼粕中提取植酸钙并制取肌醇	(162)
第五节 饼粕在其它方面的利用	(175)
第四章 油料皮壳的利用	(194)
第一节 油料皮壳中半纤维素的利用	(194)
第二节 油料皮壳中纤维素的利用	(222)
第三节 油料皮壳中木质素的利用	(246)
第四节 油料皮壳在其它方面的利用	(254)
第五章 油脂水解及制皂废水的利用	(262)
第一节 甘油的回收	(262)
第二节 肥皂废水在其它方面的利用	(274)

第一章 油脂精炼副产品的利用(一)

从植物油料中取得的油脂，并不是纯粹的三脂肪酸甘油酯，在正常情况下，其中包含着少量油脂伴随物（亦称类脂物），如游离脂肪酸、磷脂、甾醇、脂肪醇、维生素、蜡、色素、烃类以及少量饼屑和水分等。油脂中存在的这些杂质，大都是有害无益的，或影响油脂的营养卫生及使用效果，或不利于油脂的安全贮存，或影响油脂的外观质量。因此，需要通过精炼以除去这些杂质。

油脂精炼操作视取油方法、毛油品种及对精油的质量要求不同而不同。总的说来，这些操作包括脱胶（水化）、脱酸（碱炼）、脱色、脱臭、脱蜡、脱固体脂（冬化）等。

油脂通过精炼，在获得精油的同时，毛油中所含的杂质基本上转入精炼各阶段的油性废料中。在这些废料中的油脂伴随物，具有重要的生理价值或其它用途，应该很好地加以回收和利用。

下面分别叙述油脂精炼过程中产生的各种副产品的利用。关于油脂碱炼皂脚的利用，因内容较多，单独列作第二章加以叙述。

第一节 水化油脚中磷脂的提取

在日常生活中我们都有这样的经验：当使用油脂、特别是接近瓶底的油脂去煎炸食品或烹调菜肴时，常在初始阶段产生大量泡沫，过一段时间，油里出现黑色的悬浮细粒，并粘附在食物上，使食物发黑变苦。这主要是油里含有磷脂造成的。含有磷脂的油，在贮存时容易酸败变质，用于油脂氢化或用于油漆工业等，也会造成不良影响。

然而磷脂本身却是非常有用的东西。所以从毛油中提取磷脂，既可以提高油脂的质量，又能提取有用的工业原料。

一、磷脂的提取

磷脂产品有浓缩磷脂、流质磷脂、精制大豆磷脂、卵磷脂和脑磷脂等。浓缩磷脂是由油脂水化时的油脚里提取出来的，同时又是制取其他磷脂产品的原料。

毛油中磷脂的含量取决于油料本身磷脂的含量、油脂的提取方法及其工艺条件。浸出毛油由于溶剂破坏了结合键，使磷脂从复合体中被萃取出来，磷脂含量高；机榨毛油因料坯受高温高压作用，磷脂含量也高；冷榨毛油磷脂含量少。

1. 浓缩磷脂

毛油中混有很多杂质，磷脂在不含水时可溶于油脂。但如以热水或蒸汽使其水化，则吸水后的磷脂不溶于油脂，经静置分层或离心分离便可从油中分离出来。水化油脚经脱水干燥即得浓缩磷脂。这种磷脂一般从豆油中提取。

兹根据毛油来源、产品规格及所用设备的不同，介绍几种浓缩磷脂的生产方法。

(1) 机榨毛油预热到60~65℃，过滤除去杂质。在50~60℃油中加入高于油温的热水，

加水量一般为毛油中磷脂含量的3.5~4.0倍。豆油水化加水量约为油重的 8.5~12.0%，菜籽油加水量为油重的6.0~10.0%。加水后，在70~80转/分转速下搅拌20~30分钟，使磷脂充分水化。待大片絮状沉淀生成，降低转速搅拌20~30分钟，用离心机分离或静置沉淀5小时左右，放出油脚。

采用湍流一喷射型混合器或用超声波使油水强烈混合，水化作用既快又可降低油中残留磷脂量。如在水化前加入油量0.2~0.8%的无水醋酸，搅拌加温至60℃，5分钟后再行水化，则可使油中胶质全部分离，不仅能提高油的质量，同时能提高磷脂的得率。

水化油脚含水分高，极易发酵酸败，不宜久存，应及时浓缩处理。浓缩磷脂原料的水化油脚中，丙酮不溶物的含量以50%左右较合适。丙酮不溶物含量过高，则水化油脚十分粘稠，生产时易焦糊、色深及使设备负荷大造成损坏，对此可采用加入适量毛油来解决。丙酮不溶物含量过低，即水化油脚含油超过35%，则不仅影响精油率，还会在浓缩后期造成溢锅，去水困难。对此可采取两次浓缩来解决，第一次浓缩到水分15~20%停止搅拌加热，待静置分层后，将上层油撇出再继续加热搅拌，浓缩至水分到规定要求为止。

浓缩操作开始时，先将热水池内的水加热，并开动热水泵循环，至浓缩锅（图 I-1）夹套温度达到70℃以上时，开动真空泵，真空度达625毫米汞柱以上时，开始自进料管吸入水化油脚，并开动搅拌器，加料完毕，关闭进料管阀门，即可开始浓缩。浓缩时，须保持夹套温

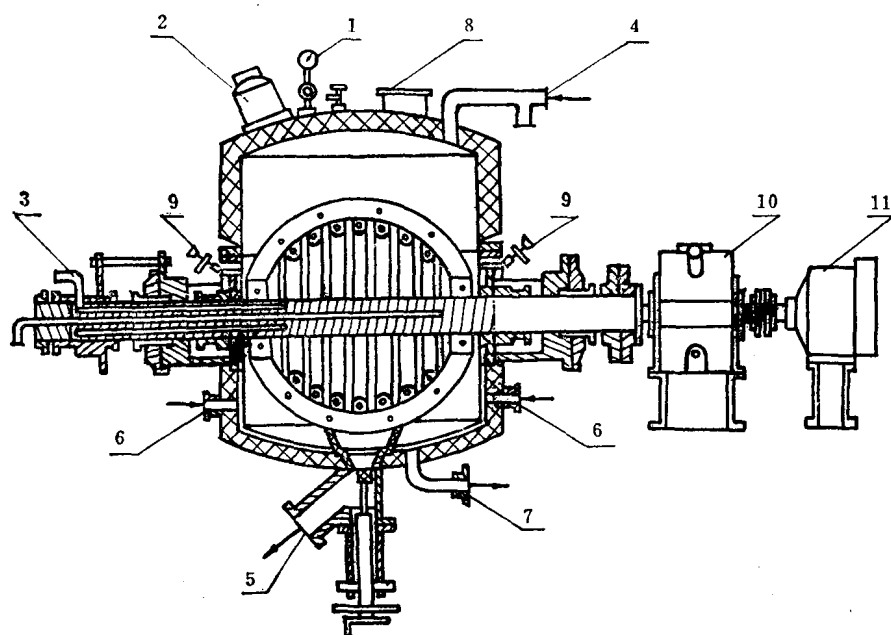


图 I-1 磷脂浓缩锅

- 1—真空表； 2—窥视镜； 3—空气出口管； 4—磷脂进口管； 5—磷脂出口管； 6—进热水管；
7—出水管； 8—真空管路接口； 9—空气旋塞； 10—减速器； 11—电动机

度在80~90℃（超过上限磷脂会逐渐焦糊发苦，颜色加深）、真空度在680毫米汞柱，经10~14小时后检查成品，如符合要求（从外表看磷脂已成流体，搅动时略有丝光，说明水分已符合要求），即停止加热，通入冷水，冷至80℃以下，放出，装入干净盛器。

此法生产的浓缩磷脂规格为棕色半固体，水分5%以下，丙酮不溶物含量60%以上。

如要浅色浓缩磷脂，可用33%过氧化氢处理浓缩物1小时，然后把未起反应的过氧化氢用过氧化氢酶分解。剩余过氧化氢酶在70~75℃下钝化。浓缩磷脂以1:1或1:2的比例，再溶于精炼油或氢化油中，这样得到的浅棕色产品适用于食品工业。

(2) 经汽提以后的浸出毛油，因夹带部分水分，使部分磷脂吸水形成油脚，以致毛油不易过滤，造成过滤后的毛油含杂仍然较多。这样一来，磷脂的杂质含量就会超过规定。

为此，从汽提塔出来的浸出毛油，首先送至真空脱水罐（流程见图 I-2），用2公斤/平方厘米表压间接蒸汽加热（温度100℃以下），并在700毫米汞柱真空度下脱水，经过过滤以后再水化（浸出毛油含溶剂量要求在50ppm以下才可作为提取磷脂的原料）。得到的油脚送至磷脂脱水罐进行真空脱水。脱水时，先用2公斤/平方厘米表压的间接蒸汽加热，并在700毫米汞柱真空度下进行脱水，待油脚变稀后，改用90℃热水加热，直至分水罐内没有水流时，停止抽真空。加入油脚量2~2.5%、浓度30%的过氧化氢，在50℃热水加热下，密闭脱色1小时后，再开启真空泵，在60~70℃热水加热下继续脱水，直至分水罐内无水滴时为止。出罐前

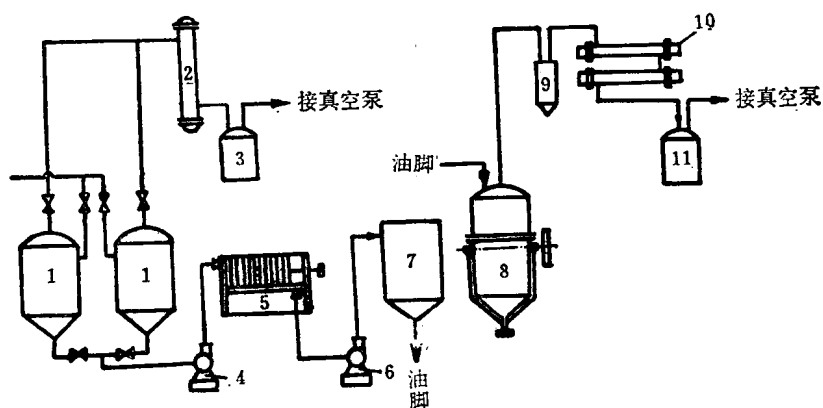


图 I-2 大豆磷脂工艺设备流程图

1—浸出毛油真空脱水罐； 2—冷凝器； 3—分水罐； 4—过滤油泵； 5—板框过滤器；
6—毛油泵； 7—水化锅； 8—磷脂浓缩锅； 9—汽液分离器； 10—冷凝器； 11—分水罐

半小时，加入0.2~0.5%脂肪酸（按成品计），继续加热混合，经化验合格后即可出罐装桶。

此法生产的出口大豆磷脂标准如下：丙酮不溶物60~63%，乙醚不溶物0.4%以下，水分1%以下，酸价38以下，色泽加特纳比色9以下，20℃时保持自然流动。

(3) 连续浓缩磷脂，这里介绍两种生产流程。

1) 第一种流程（图 I-3）：浸出油注入水化池，进行水化、沉淀，将沉淀物用泵抽入贮缸。开动搅拌器并加热至80~85℃，用管式离心机分离出磷脂，入粗磷脂暂存缸，不断用粗磷脂翻料泵输入粗磷脂贮存缸中备用。

开启蒸汽减压阀，使夹套蒸汽压力保持在4公斤/平方厘米左右，开真空泵，使真空度达600毫米汞柱以上。将50~60℃的粗磷脂由调速齿轮泵以每台每小时50~100公斤的流量注入磷脂连续浓缩机（参见图 I-4）中。磷脂经蒸发脱水流向卸料玻璃喉管，要求呈流态，切忌有大块磷脂流出，否则会造成出料堵塞和电动机负荷过载，造成事故。

磷脂浓缩的操作真空度要求达到720毫米汞柱，操作温度保持在90℃以上。

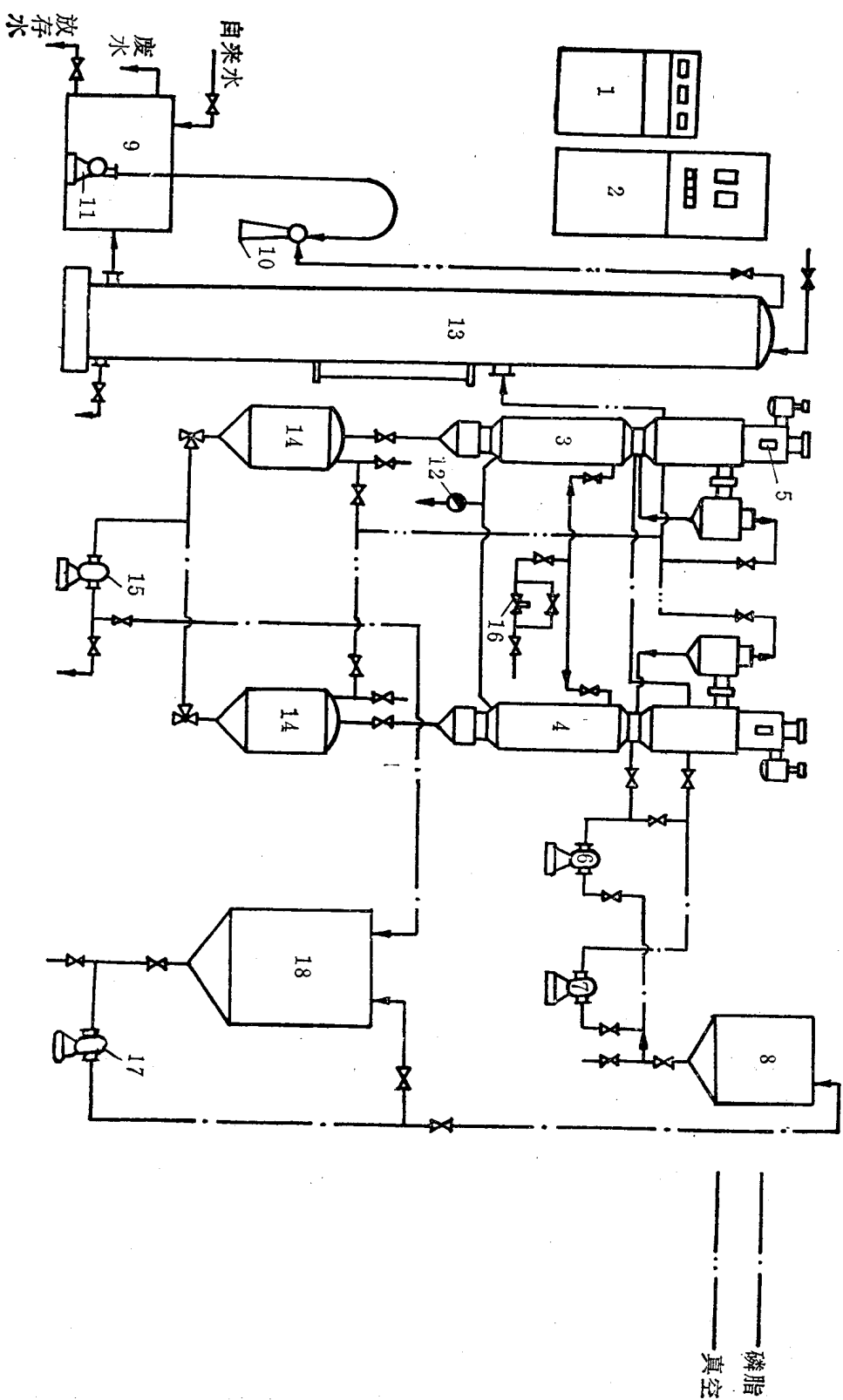


图 I-3 磷脂连续浓缩工艺设备流程图

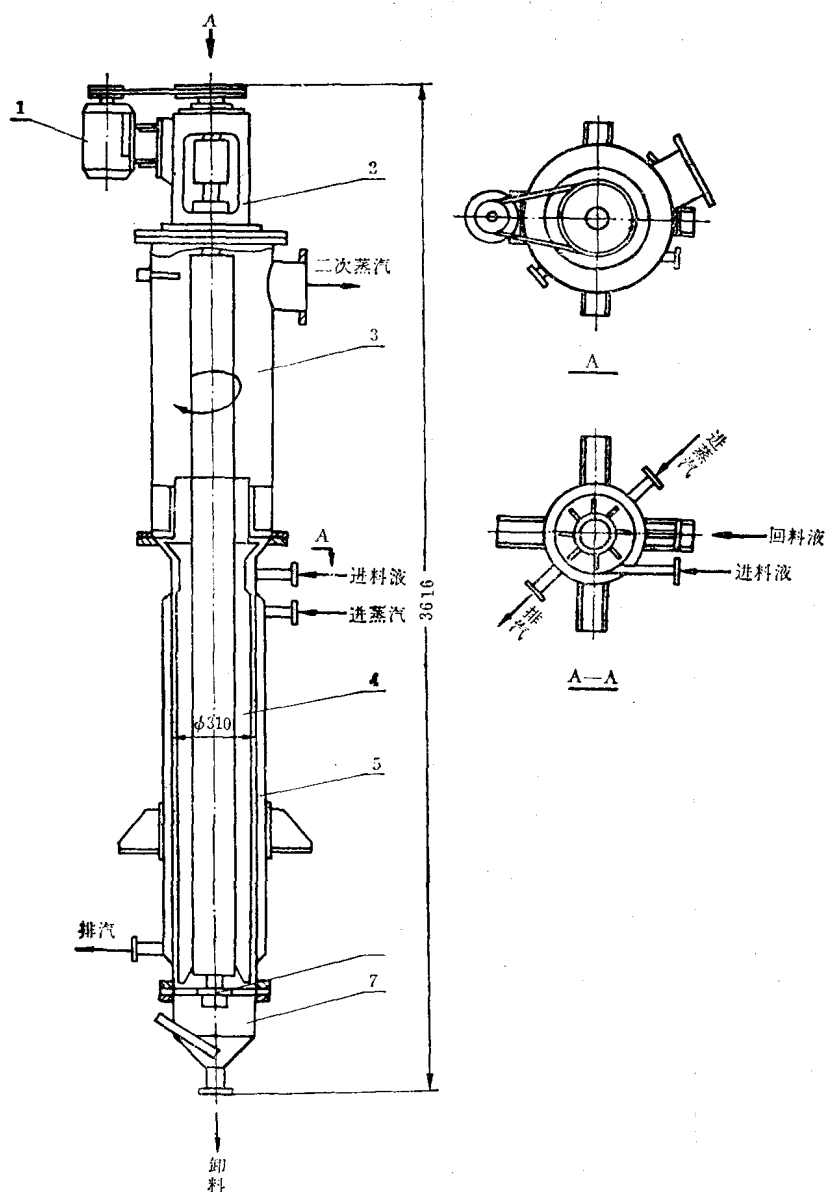


图 I-4 磷脂连续浓缩机

1—电动机； 2—传动机构； 3—分离壳体； 4—刮刀轴；
5—蒸发壳体； 6—轴承座； 7—接受器

停车时，先关掉磷脂进料泵，待磷脂连续浓缩机内磷脂流尽，将进料管上的放空阀门打开，把管内残留磷脂抽尽，停止磷脂连续浓缩机运转。开接受器(14)的放空阀，将浓缩磷脂灌入桶内。关闭蒸汽管道阀门和真空泵。

每台磷脂连续浓缩机每天处理粗磷脂 1 吨左右。产品质量指标及消耗指标见表 I-1，主要设备名称及型号见表 I-2。

2) 第二种流程 (图 I-5): 水化油脚从收集锅借助真空泵造成的真空, 通过视镜被抽到转子薄膜蒸发器。供料速度用开启针型阀来调节。薄膜蒸发器内部旋转着的叶片, 使水化油脚

表 I-1 产品的质量指标及消耗指标

产 品 质 量 指 标				
磷 脂	水 分	丙酮不溶物	乙醚不溶物	酸 价
内 销	5%以下	60%	0.4%	35以下
外 销	1%以下	60%	0.1%	35以下
消 耗 指 标				
原料消耗(浓缩磷脂比)		每吨浓缩磷脂		
菜籽油粗磷脂	豆油粗磷脂	煤 耗	电 耗	
1.5:1	1.8:1	380公斤	30度	

表 I-2 连续浓缩磷脂的主要设备名称及型号

设备名称	规 格 及 型 号
水 化 池	$\phi 3.9$ 米 $\times 4$ 米, 锥底, 加热面积5.5平方米
管式离心机	旋筒内径 $\phi 105$, 转速15,000转/分, 2.7千瓦
粗磷脂暂存缸	$\phi 1,500 \times 1,500$
粗磷脂翻料泵	2CY-5/3.3-1齿轮泵, 3 千瓦
粗磷脂贮存缸	$\phi 1,000 \times 1,500$
调速齿轮泵	CB-B ₂ -5, 调速范围0~100
浓 缩 机	$\phi 310 \times 3,778$, 加热面积1.4平方米, 460转/分, 5 千瓦, 叶板与壳壁间隙为0.5毫米
冷 凝 器	冷凝面积 8 平方米
接 受 器	$\phi 700 \times 700$
成品磷脂泵	CB-B ₂ -5
离心水泵	3BA-9
水汽喷射泵或真空泵	排气量350立方米/小时, 蒸汽量40公斤/小时, 气压2~3公斤/平方厘米

成膜状沿器壁下滑, 由于受热和真空作用, 粗磷脂中的水分得以迅速分去。

浓缩磷脂由蒸发器进入上下两个收集罐中。收集罐之间由附有视镜和旋塞的导管相连接, 罐上有热水夹套并在真空下运转。

当收集罐装满物料时, 关掉旋塞(8), 通过旋塞(9), 将浓缩磷脂分别装桶过磅。蒸发器中出来的水蒸汽在表面冷凝器中冷凝。

为了防止转子薄膜蒸发器的电动机过载, 电动机装有各种过载继电装置。若蒸发器电动机过载超过一定时间, 继电器便自动发出信号, 并断开电动机电源。

水化油脚收集锅装有框式搅拌器和放水及进出油脚的管接头。锅上部浮集的油脂从摇头管导出, 夹套内充以60~70℃的循环热水。

转子薄膜蒸发器的结构基本上与上述磷脂浓缩机相同, 内径285毫米, 圆筒高760毫米,

外有蒸汽夹套，内有一个轴上焊有4块叶板的转子。

水化油脚通过位于壳体上部的切向接管进入蒸发器内，由转子搅成的磷脂薄膜在重力及新进入物料的压头作用下往下滑落，这时水化油脚中含有的水分强烈地蒸发。

浓缩磷脂经过下面的支撑圈溢流入卸料室，通过接管排出，支撑圈的作用在于给干燥段的磷脂出路建立一种阻力。这样可使全部热交换面为受干燥的物料所覆盖。

蒸发器上面的限制圈用于防止被干燥的物料拥入液滴分离室，在干燥过程中分出的水蒸汽往上升，在分离室中在离心力的作用下分出夹带物料中的液滴。

蒸发器转子的转速，经试验以800转/分为好。

这套磷脂连续浓缩设备的主要操作指标如下：

水化油脚含水量： 不大于35%；

水化油脚含油量： 20~22%；

蒸发器操作温度： 90℃；

蒸发器操作残压： 40~50毫米汞柱；

浓缩磷脂含水量： 不大于2%；

浓缩磷脂含油量： 32~35%；

设备生产能力： 75公斤/小时（浓缩磷脂）。

上述两种流程各有其优点。前者设置粗磷脂暂存缸，对避免因过长时间预热可能引起的氧化与水解有好处。蒸发气体在分离室内行程较长，并设有气液分离器，可减少物料夹带损

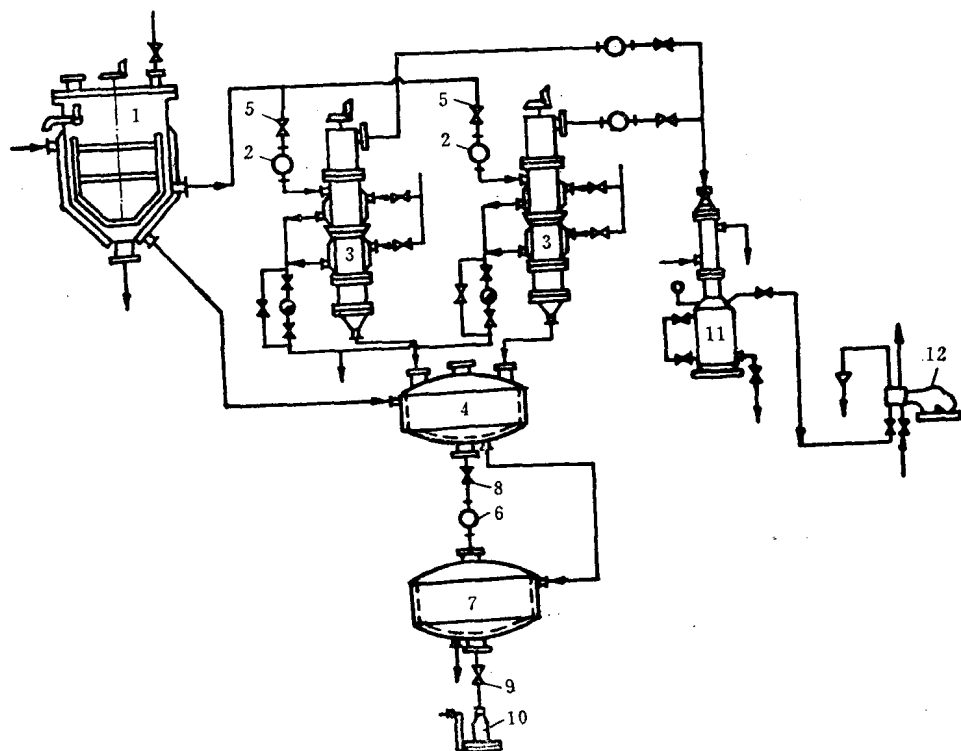


图 I-5 磷脂连续干燥工艺设备流程图

1—收集锅； 2, 6—视镜； 3—转子薄膜蒸发器； 4, 7—收集罐；
5—针形阀； 8, 9—旋塞； 10—磅秤； 11—冷凝器； 12—真空泵

失；采用高位混合冷凝器，对保证设备的连续运转更有利。后者设备体积小，选择适宜的较高转速，蒸发作用较强烈，但从指标看略逊于前者；不用给料和卸料泵，可大大提高系统运转的可靠性，并降低电耗。

2. 流质磷脂与漂白流质磷脂

流质磷脂使用方便，且不与油分离，能保证质量稳定。

流质磷脂的生产工艺基本上与浓缩磷脂相同，特点是在真空浓缩时加入豆油混合脂肪酸或豆油混合脂肪酸乙酯作为流化剂。豆油混合脂肪酸加入量为浓缩磷脂的2.5~3.0%，加少了起不到流质化的作用，加多了会增加酸价，产生哈败味。混合酸乙酯对磷脂酸价与味道无影响，质量也好，但成本较贵，只用于特殊需要，加入量为浓缩磷脂的3~5%。

加入流化剂后，磷脂的丙酮不溶物含量为58~60%，在20℃时能自由流动。

漂白流质磷脂的工艺条件与流质磷脂相同，但注意升温要慢，温度不要过高，以防颜色加深，并在脱水至10%时停止加热。

漂白时，夹套通冷水降温至55~65℃，在真空度300~500毫米汞柱下，吸入占磷脂重1~4%的浓度为30%的双氧水，搅拌40~60分钟。然后开真空泵至680毫米汞柱以上，通热水加热至90℃，在搅拌下脱水至1%（磷脂在出锅前几小时会出现很多气泡，慢慢由大变小，最后达到米粒大小，这表示水分已达到1%以下。也可从冷凝器出口水流的大小来判断），停止加热和抽真空，通冷水降温至80℃以下，放出，经过筛网贮入干净盛器。出锅时如泡沫太大，可先不破真空，在放料时进空气，这时会发出“崩崩”声，同时泡沫破灭，然后放出品。

3. 精制磷脂

浓缩磷脂中含有大量的中性油、游离脂肪酸及其它杂质，必须加以特殊的精制，方能供医药工业等部门使用。

(1) 酒精精制法：取磷脂10公斤置于真空干燥锅中，加双氧水3.4%（以干基原料计），略加搅拌，升温至60℃，保温2小时进行脱色。然后减压脱水，同时搅拌，经1小时后（此时磷脂粘度增大）加入大豆油300毫升，在温度60℃、真空度660毫米汞柱下继续干燥1小时。加入4倍酒精（按干基原料体积计），温度保持60℃，浸没2小时并同时搅拌，以浸提磷脂中的脂肪酸、苦味物质及部分色素。冷却后放出酒精，加入豆油10.6%，可对磷脂起保护作用，并使包含在磷脂内的溶剂缓冲出来，以利于溶剂的蒸发。在温度60℃、真空度660毫米汞柱下蒸出溶剂后，加入大豆油脂肪酸2%，混匀后放出，在常温下成品形如凡士林，没有苦味和其它杂味。

成品所达到的规格如下：丙酮不溶物65.62%，油分33.58%，水分0.8%，酸价24.76，无苦杂味，红1.4，黄20（5¼"，1%石油醚溶液，罗维朋比色）。

(2) 丙酮精制法：精制大豆磷脂以压榨豆油的浓缩磷脂为原料，要求浓缩磷脂含丙酮不溶物60%以上，乙醚不溶物0.1%以下，水分1%以下。

1) 生产过程：

①将浓缩豆油磷脂置于铝桶内，加入约1:1经过脱水精制的丙酮。以30转/分转速不断搅拌，使浓缩磷脂中所含油分溶入丙酮，搅拌至丙酮颜色为棕黄色时止。静置片刻，将上层澄清含油丙酮撇出。再加入1:1无水丙酮，同样操作2~3次，直至磷脂搅碎成粉末状。

②将粉末状磷脂舀入8目筛篮，在丙酮中筛选，筛网上的粗粒并入搅拌桶内再行处理。筛出物再加丙酮（以浸没为准）搅拌2~3次，至上层澄清丙酮液为浅黄色时止。

③将粉末状磷脂与丙酮液搅成糊状，舀入篮式离心机的布袋内，开动离心机2~3分钟，将绝大部分丙酮分出。

④取出布袋，将粉末状磷脂揉松后用8目筛网过筛，筛出物置于搪瓷盘内（筛上粗粒倒入丙酮内再行搅拌），放入真空烘箱内脱除丙酮。烘箱真空度400毫米汞柱左右，温度75~80℃，烘1½小时取出。

⑤烘箱内取出的磷脂置于红外线下，用铲刀掀碎后再以8目筛网筛去粗粒，然后频频用铲刀翻动。红外线灯泡与磷脂相距250~300毫米，烘1½~2小时，至无丙酮气味时立即包装。

2) 丙酮的精制及回收:

①所用丙酮均须先行脱水精制。每批丙酮在使用前先加入蒸馏锅与无水氯化钙一同加热回流半小时，然后蒸出贮入盛器备用。

②含油丙酮加入蒸馏锅与无水氯化钙一起加热回流1小时，然后蒸出重新使用。

3) 产品规格: 黄色粉粒，含磷量2.7%以上，碘价50~80，酸价30以下，干燥失重（水分及挥发物）3%以下，乙醚不溶物0.1%以下，丙酮不溶物90%以上。

二、用菜籽油磷脂生产黑油膏

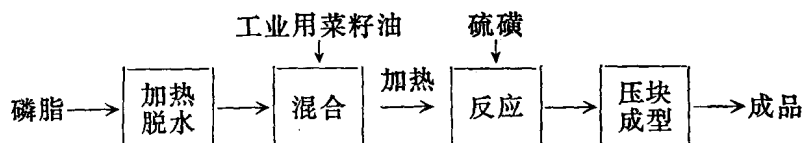
1. 性状: 富有弹性和柔软性的黑色海绵状固体，是一种硫脂化合物。

2. 用途: 主要用作橡胶海绵鞋底的软化剂及助发泡剂，亦用作橡胶杂品软化剂。

3. 配方: 菜籽油磷脂（干基）71%，工业用菜籽油10%，硫磺粉（含量>98%）19%。

4. 生产设备: 炉灶1座，铁锅1只，木耙1只，勺1只，压块木框若干副，包布若干块。

5. 生产工艺:



将磷脂在不断搅拌下，加热脱水至130~140℃时，加入工业用菜籽油（可以省去，以磷脂代替），温度升至160℃时停止加热。均匀加入硫磺粉，再搅拌30~40分钟，此时锅内温度降至140℃~150℃，然后加热至160~170℃，即成粘稠状液体，用勺舀出、压块，4小时后即可拆开木框，切成小块装麻袋包。

6. 产品标准及原料消耗: 所得产品外观为赤黑色半硬弹性固体，水分≤0.5%，灰分≤1.0%，汽油抽出物≤40%，含硫16~21%。

每公斤成品耗用干磷脂0.71公斤，工业用菜籽油0.10公斤，硫磺粉0.19公斤。

第二节 油脂精炼下脚料中不皂化物的提取

不皂化物是一类重要的油脂伴随物，它多半有着重要的生理作用。这类物质包括甾醇、三萜（烯）醇、4-甲基甾醇、烃、脂肪醇、生育酚（维生素E）、色素等。在油脂脱胶、脱酸、脱色、脱臭、脱蜡、脱酯时，不皂化物随入油脚、皂脚、脱色废漂土、脱臭馏出物、蜡及固体酯等副产物中。因此，从这些下脚料中提取不皂化物并进而分离为馏分，是综合利用的重要

内容之一。

植物油中不皂化物的含量不多,米糠油、麦胚油及玉米胚芽油中含量稍高。不皂化物经薄层色谱分离为4种馏分,各馏分的组成随油品的不同而有变化,但总的说来,甾醇是不皂化物的主要馏分(表I-3)。

表 I-3 植物油中不皂化物的含量及其中4种馏分的百分率

植 物 油	皂化值	碘值	不皂化物 (%)	不皂化的馏分(%) [*]			
				1	2	3	4
玉米胚芽油	195.9	105.3	1.3	8	1	1	90
米 糠 油	180.1	103.9	4.2	19	28	10	43
麦 胚 油	184.7	134.4	3.2	7	7	5	81
椰 子 油	256.4	9.9	0.4	22	17	4	57
棕 榈 油	200.0	56.9	0.4	19	8	9	64
棕榈仁油	246.4	20.7	0.4	48	18	1	33
花 生 油	138.8	90.7	0.4	27	9	4	60
大 豆 油	190.7	134.6	0.6	15	14	11	60
向日葵油	190.6	135.4	0.7	18	10	16	56
红花油(富含亚油酸)	190.3	143.6	0.6	27	11	4	58
红花油(富含油酸)	189.3	93.2	0.6	21	10	5	64
橄 榄 油	192.0	84.9	0.8	62	18	2	18
蓖 麻 油	181.1	87.4	0.5	27	9	4	57
棉 籽 油	195.2	105.0	0.6	14	8	7	71
亚 麻 油	189.6	188.0	0.7	11	22	7	60
菜 籽 油	179.0	109.9	0.9	23	6	3	68
芝 麻 油	188.0	109.2	1.4	14	13	29	44
可可白脱	190.3	34.6	0.4	9	13	4	74
咖啡籽油	183.7	100.0	3.4	16	13	17	54

* 1.弱极性化合物(烃、脂肪醇等); 2.三萜(烯)醇; 3.4-甲基甾醇; 4.甾醇

甾醇经气液色谱分析和气液色谱——质谱鉴别证明, β -谷甾醇、豆甾醇、菜油甾醇存在于所有的油脂中,胆固醇仅少量存在于大多数油脂中。菜籽甾醇虽广泛存在,但除菜籽油外,其它油脂中含量极少。其它甾醇,主要是 Δ^7 -豆甾烷醇、 Δ^5 -和 Δ^7 -燕麦甾醇在大部分油中被检出(表I-4)。同样,在不皂化物的4-甲基甾醇馏分中,已分析鉴定出的有钝叶大戟甾醇(obtusifoliol)、芦竹甾醇(gramisterol)、柠檬二烯醇(Citrostadienol)(表I-5);在三萜(烯)醇馏分中已分析鉴定出的有环木菠萝烯醇、24-亚甲基环木菠萝醇、 β -香树精、 α -香树精、环木菠萝醇、环米糠醇(表I-6)。

在植物油的不皂化物中，到目前为止对其特性和生理作用研究较多的是甾醇与生育酚。因此，本节主要介绍甾醇与生育酚。

一、甾醇和生育酚的性质及用途

在油籽中，甾醇几乎平均地分配在油相和胶体内。制油过程中，甾醇从胶体相转入油相。

主要的植物甾醇有谷甾醇、豆甾醇、菜油甾醇；其次为 Δ^5 -燕麦甾醇、 Δ^7 -豆甾烷醇以

表 I-4 植物油甾醇馏分的组成(%)

组成	甾分 相对保留 时间	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
		0.61	0.69	0.81	0.88	1.00	1.12	1.18	1.32	0.95	1.41
植物油											
玉米胚芽油		<0.5	<0.5	23	6	66	4	1	<0.5		
米糠油		<0.5	<0.5	23	15	49	5	1	2		
麦胚油		<0.5	<0.5	22	<0.5	67	6	3	2		
椰子油		1	<0.5	8	13	58	14	6			
棕榈油		1	<0.5	14	8	74	2	1			
棕榈仁油		3	<0.5	9	11	70	6	1	<0.5		
花生油		<0.5	<0.5	15	9	64	8	3	1		
大豆油		<0.5	<0.5	20	20	53	3	3	1		
向日葵油				8	8	60	4	15	4		1
红花油(富含亚油酸)			<0.5	13	9	52	1	20	3	2	<0.5
红花油(富含油酸)				15	10	52	1	15	5	2	<0.5
橄榄油				2	1	91	2	4	<0.5		
蓖麻油		<0.5		10	22	44	21	2	1		
棉籽油		<0.5	<0.5	4	1	93	2	<0.5	<0.5		<0.5
亚麻油		1	<0.5	29	9	46	13	2			
菜籽油		<0.5	10	25	<0.5	58	2	5			
芝麻油				19	10	62	7	2			
可可白脱		2	<0.5	9	26	59	3	1	<0.5		
咖啡籽油		<0.5	<0.5	19	20	59	6	1	<0.5		

注：1. 相对保留时间(RRT)对 β -谷甾醇(保留时间30分钟)而言取为1.00。

2. I. 胆固醇；II. 菜籽甾醇；III. 菜油甾醇；IV. 豆甾醇；V. β -谷甾醇；VI. Δ^5 -燕麦甾醇；VII. Δ^7 -豆甾烷醇；VIII. Δ^7 -燕麦甾醇；IX、X. 未确证。

表 I-5 植物油 4-甲基甾醇馏分的组成(%)

组成	馏分 相对保留 时间	I												II		III		其它
		0.64	0.71	0.79	0.86	0.91	0.95	0.99	1.13	1.29	1.36	1.46	1.52	1.62				
植物油																		
玉米胚芽油		1				1	30	<0.5	34	1	1	1	30				1	
米糠油		<0.5					7	6	39*			8		40				
麦胚油		<0.5					6	3	41			4		46	<0.5			
椰子油				<0.5			12		38*			22		24	4			
棕榈油				<0.5			17	3	67*	2	1			9			1	
棕榈仁油		<0.5	1		1		13		20*	3	10	10	30	2		10		
花生油		3		<0.5			25	7	28	1	9	2	24				1	
大豆油		<0.5					8	2	24	1	10			53			2	
向日葵油							30	<0.5	20	2	13			31	4			
红花油(富含亚油酸)							40	12	23	5	8	<0.5	12					
红花油(富含油酸)							43	11	25	2	4	2	10				3	
橄榄油							11	<0.5	24*	2	20	3	36	3			1	
蓖麻油					2		35	8	27	2	5			17			4	
棉籽油							27	8	18	2	3			41			1	
亚麻油		<0.5		17			45	2	22	1	1			12	<0.5			
菜籽油		1		11			29	<0.5	22	<0.5		1		7			1	
芝麻油**							20	14	35					31				
可可白脱		5		12			16	10	12*	1		15	29	<0.5				
咖啡籽油		<0.5	<0.5	1			26	<0.5	43			3	26				1	

注: 1. 相对保留时间(RRT)对 β -谷甾醇(保留时间30分钟)而言取为1.00。

2. I. 钝叶大戟甾醇; II. 芦竹甾醇; III. 柠檬二烯醇; 其余未确证。

3. * RRT1.10~1.11。

4. ** 包括芝麻明(RRT1.42)。

及菜籽油中含有较多的菜籽甾醇。

甾醇溶解于氯仿、乙醚、苯、醋酸乙酯、二硫化碳; 难溶于乙醇和丙酮; 不溶于水、碱和酸。了解甾醇在各种溶剂中的溶解度, 对于提取和分离甾醇馏分是很重要的, 表 I-7 所列数据可供参考。

不同的植物甾醇, 其熔点不同, 如豆甾醇熔点170℃, 谷甾醇熔点138℃。

甾醇在高温下分解, 在真空下升华而不分解, 氧化时受破坏。植物油脱臭馏出物中得到的甾醇是游离甾醇, 它们仅代表脱臭油总甾醇中的一小部分。