



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202000875 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：107121255

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(51) Int. Cl.：

*C11B1/10 (2006.01)**C11B3/12 (2006.01)**A23D9/02 (2006.01)**A61K36/185 (2006.01)*

(71) 申請人：財團法人食品工業發展研究所 (中華民國) FOOD INDUSTRY RESEARCH AND DEVELOPMENT INSTITUTE (TW)

新竹市東區食品路 331 號

(72) 發明人：朱燕華 CHU, YAN-HWA (TW)；董志宏 TUNG, CHIH-HONG (TW)；蘇鼎元 SU, DING-YUAN (TW)

(74) 代理人：陳展俊

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 11 頁

(54) 名稱

由生產芝麻油所產生的副產物中提取芝麻木酚素的方法

(57) 摘要

一種由生產芝麻油過程中所產生的副產物中提取芝麻木酚素的方法，步驟包括：將該副產物進行酯化的改質處理；進行二個階段之分子蒸餾，再進一步純化例如透過結晶處理來取得高純度之芝麻木酚素。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 由生產芝麻油所產生的副產物中提取芝麻木酚素的方法

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種由生產芝麻油過程中所產生的副產物中提取芝麻木酚素的方法，尤其有關一種由芝麻木酚素含量很低，例如約 1.5 重量 %，的副產物中提取芝麻木酚素的方法。

【先前技術】

【0002】 自芝麻中提取芝麻木酚素已有一段時間的技術發展，提取的原料有芝麻籽、芝麻油、芝麻餅粕、生產芝麻油所產生的各類副產物等；提取方法有傳統的溶劑萃取、管柱層析、超臨界、蒸餾法或分子蒸餾等。其中溶劑萃取為利用甲醇、乙醇、乙醚等從芝麻油中直接提取芝麻木酚素，然後再進行常溫或低溫結晶純化，成本低但操作時間、溶劑回收率、工作量均較大，且可能有溶劑殘留風險。

【0003】 管柱層析法之產量極低，成本高，且會耗用大量溶劑，不適合工業化生產；超臨界流體雖然不需用溶劑，但生產與設備成本是幾種方法之最。

【0004】 以分餾法或分子蒸餾法能改善先前技術缺憾，增加大量生產的效率，如、US5209826 號、CN103896955 號與 CN104292238 號專利文件所揭示，利用分子蒸餾提取芝麻油中芝麻木酚素，再以結晶法純化，可得高純度芝麻木酚素，且不需其他方法輔助；蒸餾或分子蒸餾設備已廣泛於魚油、維他命

提取生產等，有產業利用性高、穩定性高、溫度低、耗能小，產量適中的優勢。

【0005】 另一方面，提取芝麻木酚素的方法受到提取原料本身特性限制大，對於使用之原料仍有一定程度限制，如 CN103896955 號文件僅利用分子蒸餾為一段提取，因此僅能作用於品質較高、雜質較低的食用芝麻油，原料成本相對高、壓縮食用油的總量，且提取過芝麻木酚素的芝麻油，因主要健康功效成分已被取出，能否作為一般食用芝麻油販賣或使用將受到許多挑戰。

【0006】 而 CN104292238 號文件使用榨完油後之芝麻餅粕，以溶劑取出油再進行提取，雖然可說是製程副產物的利用，對原料成本與利用率皆有幫助，卻因副產物雜質、游離脂肪酸較多，而必須以冷凍乾燥、溶劑提取等做預處理，失去了蒸餾或分子蒸餾的優勢。

【0007】 US5209826 雖然使用芝麻油之脫臭脫餾物作為原料提取其中芝麻木酚素，但該脫臭脫餾物仍含有約 31%芝麻木酚素，並非針對低芝麻木酚素含量的副產物進行提取，且 US5209826 使用降膜式(falling film)分子蒸餾設備，其效率不高，目前在工業生產上已較少使用。

【發明內容】

【0008】 本發明的一主要目的在提供一種由生產芝麻油過程中所產生的副產物中提取芝麻木酚素的方法，其中該副產物的芝麻木酚素含量低雜質高，尤以游離脂肪酸為主，導致分離不易或得率不佳，芝麻木酚素含量甚至僅約 1.5 重量%或更低。

【0009】為了達成上述本發明目的，一種依照本發明內容所完成的芝麻木酚素提取方法包含幾個特點：將該副產物進行酯化反應；將所得到的酯化反應產物混合物於 $140^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度及真空度 $1\times 10^{-3}\sim 10\times 10^{-3}\text{ mbar}$ 的壓力進行第一階段分子蒸餾，獲得一含芝麻木酚素和一游離脂肪酸之餾出物；及將所得到的餾出物於 $90^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的溫度及真空度 $1\times 10^{-3}\sim 10\times 10^{-3}\text{ mbar}$ 的壓力進行第二階段分子蒸餾，獲得一含芝麻木酚素的餾餘物，該餾餘物的芝麻木酚素含量可高至 30 重量%以上。該餾餘物可以進一步被純化，例如結晶處理，以得到可得更高純度之芝麻木酚素產品，例如純度大於 80% 的芝麻木酚素產品。

【0010】前述的第一階段分子蒸餾有助於餾出芝麻木酚素與脂肪酸酯，使之與各式雜質分離；該酯化反應及第二階段分子蒸餾，能將脂肪酸酯與芝麻木酚素分離，減少芝麻木酚素被該第二階段分子蒸餾的餾出物所攜帶流失。

【實施方式】

【0011】本發明以芝麻油榨取、精煉製程中自然產生的油類副產物為芝麻木酚素提取原料，一方面確保芝麻整體利用性，二方面將此類原作為廢棄物的副產物拿來提煉脂溶性芝麻木酚素，可降低整體生產成本，其中壓榨過濾產生的過濾油腳、沉降油腳，精煉餅粕產生的浸出毛油、脫酸帶出油料及脫臭脫餾物皆為生產過程中自然產生油相，因此不用溶劑浸提即可得油脂混合物。

【0012】惟此類副產物雜質較高，尤以游離脂肪酸為主，因此在本發明中先進行酯化前處理，使酯化後游離脂肪酸的沸點與芝麻木酚素拉開較大差異，便可在分餾或分子蒸餾中將其移除，省下其他方法處理的工與時間，達到副產物利用、省能、省時的目的。

【0013】 依本發明的一較佳具體實施例所完成的一種由芝麻木酚素原料中提取芝麻木酚素的方法包括下列步驟：

- (1) 將該芝麻木酚素原料進行酯化改質；
- (2) 進行一第一階段分子蒸餾，其操作溫度介於 140°C~200°C，較佳的 160°C~170°C，獲得一含芝麻木酚素和一游離脂肪酸之餾出物；
- (3) 針對上述該餾出物進行第二階段分子蒸餾，其操作溫度介於 90°C~120°C，較佳的 90°C~100°C，獲得一含芝麻木酚素之餾餘物；
- (4) 由該餾餘物取得該芝麻木酚素。

【0014】 上述本發明方法中的第一階段分子蒸餾及第二階段分子蒸餾，較佳的係在真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3}$ mbar 的壓力下進行；更佳的，係使用刮膜式 (wiped-film) 分子蒸餾設備進行。

【0015】 適合作為上述本發明方法中的芝麻木酚素原料包括（但不限於）芝麻油生產過程中產出之過濾油腳、沉降油腳、浸出毛油、脫酸帶出油料或脫臭脫餾物，較佳的係脫臭脫餾物。

【0016】 上述本發明方法中的芝麻木酚素包括（但不限於）芝麻素、表芝麻素、芝麻林素或芝麻酚。

【0017】 上述本發明方法的第(1)步驟中的酯化係指甲基酯化或乙基酯化。

【0018】 上述本發明方法的第(4)步驟較佳的包括使用醇類溶劑對該餾餘物進行結晶處理。

實施例：

【0019】 以下實施例所用之脫餾物為芝麻油(壓榨或浸出方式生產)進行食用油脂精煉脫臭製程所得之脫餾產物。脫餾物的甲基酯化及乙基酯化方式均為酸催化，它們的反應條件為：

【0020】 甲基酯化步驟：150 克之芝麻油脫餾物與 1500 毫升甲醇及 0.46 mL 硫酸混和，於 80°C反應 2 小時，減壓濃縮去除甲醇後進行水洗，再減壓濃縮去除水分，以濾紙過濾甲酯化脫餾物中無法溶解之雜質，甲酯化產物重量約為 144 克。

【0021】 乙基酯化步驟：200 克之芝麻油脫餾物與 2000 毫升無水乙醇及 0.64 mL 濃硫酸混和，於 80°C反應 4 小時，減壓濃縮去除乙醇後進行水洗，再減壓濃縮去除水分，以濾紙過濾乙酯化脫餾物中無法溶解之雜質，乙酯化產物約為 204 克。

實施例一：

【0022】 將脫餾物進行上述甲基酯化步驟後，進行兩段分子蒸餾，第一段以 140°C餾出大部分芝麻木酚素及脂肪酸甲酯提高收率，第二段再以 100°C餾出脂肪酸甲酯，詳細步驟如下：

【0023】 1. 將脫餾物進行上述的酸催化甲基酯化步驟，使其中的游離脂肪酸生成脂肪酸甲酯。

【0024】 2. 利用刮膜式分子蒸餾設備進行分子蒸餾，條件為冷凝溫度 60°C、真空度約 6×10^{-3} mbar，脫餾物酯化產物的進料流速 2-3 mL/min，刮板轉速 100 rpm，以 140°C餾出芝麻木酚素及脂肪酸甲酯。計算此餾出物的芝麻木酚

素濃度及重量，以甲酯化後之脫餾物而言，此分子蒸餾製程之餾出物的芝麻木酚素回收率為 60.8 重量%。

【0025】 3. 利用刮膜式分子蒸餾設備進行分子蒸餾，條件為冷凝溫度 60°C、真空度約 6×10^{-3} mbar，餾出物的進料流速 2-3 mL/min，刮板轉速 100 rpm，以 100°C 餾出脂肪酸甲酯。餾出物未檢出芝麻木酚素；以 140°C 分子蒸餾餾出物而言，100°C 分子蒸餾餾餘物中芝麻木酚素回收率為 76.5 重量%。

實施例二：

【0026】 將脫餾物進行上述甲基酯化步驟後，進行兩段分子蒸餾，第一段以 170°C 餾出芝麻木酚素及脂肪酸甲酯提高收率，第二段再以 100°C 餾出脂肪酸甲酯，餘下的高濃度芝麻木酚素餾餘物利用溶劑結晶法進行晶析純化，取得純度 80 重量%以上之芝麻木酚素，詳細步驟如下：

【0027】 1. 將脫餾物進行酸催化之上述的甲基酯化步驟，使其中的游離脂肪酸生成脂肪酸甲酯。

【0028】 2. 利用刮膜式分子蒸餾設備進行分子蒸餾，條件為冷凝溫度 60°C、真空度約 6×10^{-3} mbar，脫餾物酯化產物的進料流速 2-3 mL/min，刮板轉速 100 rpm，以 170°C 餾出芝麻木酚素及脂肪酸甲酯。

【0029】 計算此餾出物的芝麻木酚素濃度及重量，以甲酯化後之脫餾物而言，此分子蒸餾製程之餾出物的芝麻木酚素回收率為 97.28 重量%；餾餘物則未檢出。

【0030】 3. 利用刮膜式分子蒸餾設備進行分子蒸餾，條件為冷凝溫度 60°C、真空度約 6×10^{-3} mbar，餾出物進料流速 2-3 mL/min，刮板轉速 100

rpm，以 100°C 餾出脂肪酸甲酯。餾出物未檢出芝麻木酚素，餾餘物之芝麻木酚素純度提高至 38.86 重量%；以 170°C 分子蒸餾餾出物而言，芝麻木酚素回收率回收率為 89.66 重量%。

【0031】 4. 將餾餘物溶於熱乙醇（60°C）後，再進行室溫冷卻（約 26°C）使結晶固形物析出。析出物先置於 4°C 冰箱冷卻，再過濾此部分之固形物(冷藏析出物)後，再將濾液放置於-20°C 冰箱冷凍，再將析出之固形物過濾(冷凍析出物)。冷藏析出物其芝麻木酚素純度為 85.11 重量%，另有 7.13 重量%之植物固醇；冷凍析出物芝麻木酚素純度則為 56.98 重量%。若將冷藏與冷凍之固形物合併計算，其芝麻木酚素純度約為 82.28 重量%，總回收率約為 85.99 重量%。

實施例三：

【0032】 將脫餾物進行上述乙基酯化步驟後，進行兩段分子蒸餾，第一段以 160°C 餾出大部分芝麻木酚素及脂肪酸乙酯提高收率，第二段再以 100°C 餾出脂肪酸乙酯，詳細步驟如下：

【0033】 1. 將脫餾物進行上述的酸催化乙基酯化步驟，使其中的游離脂肪酸生成脂肪酸乙酯。

【0034】 2. 利用刮膜式分子蒸餾設備進行分子蒸餾，條件為冷凝溫度 60°C、真空度約 $1\sim3\times10^{-3}$ mbar，脫餾物酯化產物進料流速 2-3 mL/min，刮板轉速 100 rpm，以 160°C 餾出芝麻木酚素及脂肪酸乙酯。160°C 分子蒸餾餾出物經計算芝麻木酚素濃度及重量後，以乙酯化後之脫餾物而言，此分子蒸餾製程之餾出物其芝麻木酚素回收率為 96.96 重量%；餾餘物則未檢出。

【0035】 3. 利用刮膜式分子蒸餾設備進行分子蒸餾，條件為冷凝溫度 60°C、真空度約 $1\sim3\times10^{-3}$ mbar，餾出物的進料流速 2-3 mL/min，刮板轉速 100 rpm，以 100°C 餾出脂肪酸乙酯，以 160°C 分子蒸餾餾出物而言，100°C 分子蒸餾餾出物中芝麻木酚素回收率為 4.61 重量%。餾餘物中芝麻木酚素純度約為 40.11 重量%；以 160°C 分子蒸餾餾出物而言，100°C 分子蒸餾餾餘物中芝麻木酚素回收率為 73.83 重量%。



202000875

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 由生產芝麻油所產生的副產物中提取芝麻木酚素的方法**【中文】**

一種由生產芝麻油過程中所產生的副產物中提取芝麻木酚素的方法，步驟包括：將該副產物進行酯化的改質處理；進行二個階段之分子蒸餾，再進一步純化例如透過結晶處理來取得高純度之芝麻木酚素。

【指定代表圖】 無**【代表圖之符號簡單說明】** 無**【特徵化學式】** 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種由芝麻木酚素原料中提取芝麻木酚素的方法，包括下列步驟：

- (1) 將該芝麻木酚素原料進行酯化改質；
- (2) 進行一第一階段分子蒸餾，其操作溫度介於 140°C~200°C，獲得一含芝麻木酚素和一游離脂肪酸之餾出物；
- (3) 針對上述該餾出物進行第二階段分子蒸餾，其操作溫度介於 90°C~120°C，獲得一含芝麻木酚素之餾餘物；
- (4) 由該餾餘物取得該芝麻木酚素。

【第2項】如請求項 1 的方法，其中該第一階段分子蒸餾及第二階段分子蒸餾係在真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3}$ mbar 的壓力下進行。

【第3項】如請求項 1 或 2 的方法，其中該第一階段分子蒸餾及第二階段分子蒸餾係使用刮膜式(wiped-film)分子蒸餾設備進行。

【第4項】如請求項 1 或 2 的方法，其中該芝麻木酚素原料包括芝麻油生產過程中產出之過濾油腳、沉降油腳、浸出毛油、脫酸帶出油料或脫臭脫餾物。

【第5項】如請求項 4 的方法，其中該芝麻木酚素原料係脫臭脫餾物。

【第6項】如請求項 1 的方法，其中該芝麻木酚素包括芝麻素、表芝麻素、芝麻林素或芝麻酚。

【第7項】如請求項 1 或 2 的方法，其中該第(1)步驟中的酯化係甲基酯化或乙基酯化。

【第8項】如請求項 1 或 2 的方法，其中該第(4)步驟包括使用醇類溶劑對該餾餘物進行結晶處理。

【第9項】如請求項 1 或 2 的方法，其中該第一階段分子蒸餾的操作溫度介

於 160°C~170°C。

【第10項】 如請求項 1 或 2 的方法，其中該第二階段分子蒸餾的操作溫度介於 90°C~100°C。