

## 附表清单

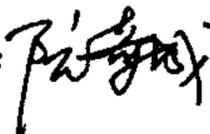
表1 红麻各部位用途	2
表2 部分食品中共轭亚油酸的含量	15
表3 $L_{16}(4^5)$ 因素水平表	22
表4 $L_9(3^4)$ 因素水平表	23
表5 红麻籽含油量	26
表6 红麻“金光1号”与常用油料的比较	26
表7 红麻籽油理化性质测定结果	28
表8 红麻籽油的理化指标与“食用植物油卫生标准”的比较	29
表9 红麻籽油脂肪酸组分含量	29
表10 红麻压榨油的脂肪酸含量及与常用油料的比较	30
表11 $L_{16}(4^5)$ 正交实验结果与极差分析表	32
表12 $L_{16}(4^5)$ 正交实验方差分析表	32
表13 红麻毛油与成品油的理化指标比较	34
表14 $L_9(3^4)$ 正交试验结果与极差分析	34
表15 不同梯度浓度的CLA标准溶液在233nm处的紫外吸收结果	38
表16 反应时间对CLA含量的影响	39
表17 反应温度对CLA含量的影响	40
表18 溶剂用量对CLA含量的影响	41
表19 催化剂用量对CLA含量的影响	42
表20 优化工艺下的试验结果	43

## 插图清单

图1	以亚油酸为前体的脂肪酸在体内的转化途径	9
图2	以 $\alpha$ -亚麻酸为前体的脂肪酸在体内的转化途径	9
图3	亚油酸和两种共轭亚油酸异构体的化学结构	10
图4	脲包物的六棱柱结构	23
图5	LA和CLA在200~350nm范围的紫外特征吸收	24
图6	“金光1号”红麻种子	27
图7	红麻籽油气相色谱图	30
图8	红麻压榨油气相色谱图	31
图9	红麻籽油毛油与成品油的对比效果	33
图10	$L_9(3^4)$ 正交试验直观分析图	35
图11	亚油酸富集物气相色谱分析图	37
图12	红麻籽油及其反应产物的紫外吸收光谱图	37
图13	CLA紫外吸收标准曲线	38
图14	反应时间对CLA含量的影响	39
图15	反应温度对CLA含量的影响	40
图16	溶剂用量对CLA含量的影响	41
图17	催化剂用量对CLA含量的影响	42

## 独创性声明

本人声明，所呈交的学位（毕业）论文，是本人在指导教师的指导下独立完成的研究成果，并且是自己撰写的。尽我所知，除了文中作了标注和致谢中已作了答谢的地方外，论文中不包含其他人发表或撰写过的研究成果。与我一同对本研究做出贡献的同志，都在论文中作了明确的说明并表示了谢意，如被查有侵犯他人知识产权的行为，由本人承担应有的责任。

学位（毕业）论文作者亲笔签名：

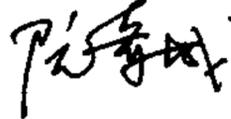
日期：06.06.12

## 论文使用授权的说明

本人完全了解福建农林大学有关保留、使用学位（毕业）论文的规定，即学校有权送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

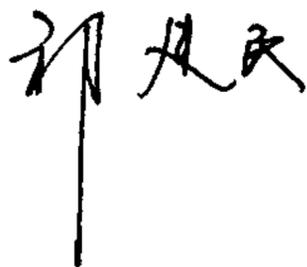
保密，在 年后解密可适用本授权书。

不保密，本论文属于不保密。

学位（毕业）论文作者亲笔签名：

日期：06.06.12

指导教师亲笔签名：



日期：06.6.12

## 摘 要

红麻被看作 21 世纪未来派作物,为拓展红麻多用途综合利用领域及红麻籽油的深入加工,本文以福建农林大学近年来育成的高产优质的新型红麻品种“金光 1 号”为材料,对新型红麻食用保健油开发及其亚油酸富集与共轭亚油酸合成进行了系统的研究。结果如下:

1. 以索氏抽提法测定“金光 1 号”种籽的含油量,并与部分常用油料作物进行比较。结果表明,“金光 1 号”的含油量比较高,达到 23.4%,且其种子产量可达 2550kg/hm<sup>2</sup>,是普通红麻品种的 2 倍以上,是油麻特用优良品种。

2. 按照国家油脂测定标准对“金光 1 号”红麻籽油的理化性质进行分析。结果表明,新型红麻籽油的各项指标均符合“食用植物油卫生标准”。

3. 通过气相色谱测定,结果表明:新型红麻籽油中不饱和脂肪酸含量高达 80%,以油酸(C18:1)和亚油酸(C18:2)为主,其中油酸含量为 28.13%,亚油酸含量为 51.81%。突出显示了“金光 1 号”红麻籽油的食用和医疗保健价值。

4. 为了优化红麻籽油精炼工艺,提高精炼效率,改善红麻籽油的理化指标,本研究以碱液浓度、超碱量、碱炼温度和水化加水量为因素,设计 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交试验。结果表明,红麻籽油精炼过程中,超碱量、碱炼温度对碱炼效果的影响达到了极显著水平(P<0.01),而水化加水量和碱液浓度对碱炼效果影响不显著,但碱炼温度与碱液浓度之间的相互作用为极显著。并确定了碱液浓度为 8%、超碱量为油重的 0.3%、水化加水量为油重的 3%、碱炼温度为 60℃为最佳工艺条件。在该条件下,反应温度较低,能耗小,精炼效果好,回收率可达 91%。

5. 通过尿素包合法富集红麻籽油亚油酸,以结晶温度、结晶时间、尿素量、溶剂量(乙醇)为影响因素,设计 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验,对碘值、亚油酸相对含量和收率等指标进行极差分析。结果表明,尿素包合实验中,对亚油酸富集效果的影响最大的因素是尿素用量(尿素与混合脂肪酸质量比);而溶剂乙醇的用量、尿素包合时的结晶时间和温度对亚油酸富集效果影响不大。并建立了尿素包合法富集亚油酸的最佳工艺条件是:M<sub>脂肪酸</sub>:M<sub>尿素</sub>:V<sub>乙醇</sub>=1:2:8,在 0℃条件下结晶 12h。其富集后亚油酸含量可提高到 83.7%,收率达到 56.4%,基本符合富集效果。

6. 进一步以富含亚油酸的红麻籽油为材料,通过碱催化异构化,合成共轭亚油酸。通过产物的正己烷溶液在波长 233nm 处的吸收值来测定产物中共轭亚油酸的含量。

考查了反应时间、反应温度、溶剂（甘油）用量及催化剂（氢氧化钠）用量对产物中共轭亚油酸含量的影响，并确定该反应的工艺条件是： $V_{\text{溶剂量}}:M_{\text{油脂}}=4:1$ ，4个皂化当量的强碱作为催化剂，在190℃下反应4 h。在该条件下安排验证试验，结果表明，产物中CLA含量可达37.52%，产率达到72.41%。

关键词：红麻籽油； 尿素包合法； 亚油酸富集； 碱异构化； 共轭亚油酸

## Studies on Enriching LA and Synthesizing CLA from “Jinguan No.1” Kenaf seeds oil

### Abstract

The kenaf plant is considered one of futuristic crops in 21 century . To develop multi-purpose complex utilization and process kenaf seeds oil in depth , the application of kenaf seeds oil , to development of new healthy edible oil , enrichment of linoleic acid and synthesis of conjugated linoleic acid , is studied in the article . The sample is “Jin Guang No.1” , a new variety of kenaf with high yield and quality which is selected and cultivated by Fujian Agriculture and Forestry University lately . The major results are as follows:

1. Mensuration of fatty gross in “Jin Guang No.1” seeds by Soxhlet extraction shows that seeds of “Jin Guang No.1” have a comparatively high amount of fat, up to 23.4%, compared with some common oil plants . And its yield per hectare is 2550 kg , twice than the output of common varieties of kenaf. Therefore, “Jin Guang No.1” is a specific variety of oil kenaf plant.

2. Analysis of physiochemical properties of kenaf seeds oil of “Jin Guang No.1”, according to the national standard of fatty mensuration, shows that the oil has the necessary qualifications in “sanitary criterion of edible plant oil”.

3. Fatty acids content of kenaf seeds oil of “Jin Guang No.1” is also mensurated by Gas Chromatography. GC results show that the new oil contains more than 80% of unsaturated fatty acids. The main acids are oleic acid and linoleic acid, in which oleic acid accounts for 28.13% and linoleic acid for 51.81% of the total fatty acids. Outstandingly, the result reveals edible and medical care values of kenaf seeds oil of “Jin Guang No.1” .

4. Orthogonal experiment of L16(45) , with four factors such as alkali concentration, excess alkali, alkali-refining temperature and water quantity, is designed to optimize the refining technics, increase refining efficiency and improve physiochemical properties of kenaf seeds oil. The results show that in the refining process, excess alkali and alkali-refining temperature have extremely remarkable effects on the refining efficiency ( $P < 0.01$ ), and so does the interaction between alkali concentration and water quantity while each of them has no remarkable effects. Then the optimal refining conditions are

determined as follows: alkali concentration 8%, excess alkali 0.3% as well as water quantity 3% of oil weight, and alkali-refining temperature 60°C. The yields rate is up to 91% under the optimal conditions, with lower reaction temperature, less energy consumption and better refining effects.

5. The study on enriching LA from kenaf seeds oil by method of urea adduction is also found in this article. Four factors are studied ,including crystallization temperature and time, urea quantity and solvent(ethanol) concentration, in the L9(3<sup>4</sup>) orthogonal experiment, and the changing ranges of Iodine value, relative content of LA and total yields rate are analyzed. The results indicate that urea quantity, namely the ratio between urea and fatty acids(m/m), has maximal effect on the enrichment of LA, but the three factors else have no significant effects, in the experiments. Therefore, the optimal conditions to enrich LA from kenaf seeds oil by method of urea adduction are as follows: fatty acids:urea: ethanol(m/m/v) = 1:2:8 , and crystallization for 12h under 0°C. The amount of LA is up to 83.7% and yields rate is 56.4%. So effects of enrichment are attained on the whole.

6. Further research on kenaf seeds oil synthesizing conjugated linoleic acid(CLA) by alkali isomerization has been accomplished. The content of CLA in the isomerized production is determined, based on UV absorbency of its n-hexane liquor at the wavelength of 233nm. Effects of four factors, i.e. reaction time, reaction temperature, solvent quantity and catalyzer volume, on the content of CLA in the isomerized production, are investigated. And the optimum conditions of isomerized reaction are as follows: solvent quantity:oil(v/m) = 4:1, 4 times of saponification equivalent of alkali as catalyzer and isomerization for 4h under 190°C. The result of experiment under the optimum conditions shows that the content of CLA in the isomerized production is up to 37.52% and the production is 72.41%.

KEY WORDS: kenaf seeds oil; method of urea adduction; enrichment of linoleic acid;  
alkali- isomerization ; conjugated linoleic acid



- 4.5.2 溶剂用量对富集效果的影响
- 4.5.3 结晶温度对富集效果的影响
- 4.5.4 结晶时间对富集效果的影响
- 4.5.5 尿素包合法富集红麻油亚油酸的最佳工艺的验证结果
- 4.6 红麻籽油碱催化异构化合成共轭亚油酸的结果分析
  - 4.6.1 红麻油及其反应产物的紫外吸收的比较结果
  - 4.6.2 共轭亚油酸紫外吸收标准曲线
  - 4.6.3 单因素对产物中共轭亚油酸含量的影响
  - 4.6.4 优化条件下的验证试验结果
- 5. 小结与讨论
  - 5.1 难得的高亚油酸种质创新材料
  - 5.2 新型食用保健油开发市场前景极具潜力
  - 5.3 优化低耗高效的精炼工艺条件
  - 5.4 尿素包合法富集红麻籽油亚油酸的工艺条件优化
  - 5.5 红麻籽油碱异构化合成共轭亚油酸的制备工艺条件
  - 5.6 红麻籽油副产品综合研发亟待开发
- 参考文献
- 致谢

## 1. 前言

世界上生物资源虽然很丰富，但由于人类活动和不合理开发利用，对生物资源的繁衍带来了极大的胁迫，而且常低效率利用，造成生物资源大量浪费；特别是在深度加工和综合利用方面，利用率更低。开发利用生物资源，必须加强对动植物化学成分的分析研究，进行科学综合利用，提高生物资源的综合利用效益。中国是一个古老的农业大国，人口多，底子薄，对生物资源进行综合利用，有更重要的现实意义。

## 2. 文献综述

### 2.1 红麻综合利用前景

在中国，种植麻类作物有着悠久的历史，常见的麻类作物有黄麻、红麻、苧麻、剑麻、蓖麻等。其中红麻的栽培和研究历史并不长久，自 20 世纪初从印度引入马达拉斯红麻品种试种，迄今仅百年历史。但是，由于红麻具有生长速度快、抗逆性强、适应性广、产量高等特点，其栽培比例越来越大，于 20 世纪 80 年代就取代了黄麻，成为我国栽培面积最大、总产量最高的麻类纤维作物之一<sup>[1]</sup>。现在我国已成为仅次于印度和孟加拉的世界第三大红麻生产国，常年种植栽培面积在 33 万公顷左右，纤维单产居世界首位<sup>[2]</sup>。

红麻(*Hibiscus cannabinus L.*)属锦葵科木槿属，一年生韧皮纤维作物。作为一种重要的天然纤维资源，红麻的传统产品是麻袋、麻布、地毯底布等<sup>[3]</sup>。然而，现代工业及化工的发展，使红麻业受到化纤产品的冲击，市场严重萎缩，这限制了红麻的应用和发展。近年来，由于塑料和化学纤维难以降解，白色污染给环境生态带来了极大的破坏，人类渴求返朴归真及人与自然的和谐发展，使人们越来越重视自然纤维的综合利用。因此，国内外研究人员对红麻的多用途综合利用方面进行了系统的基础理论与应用研究，涉及到麻纺、造纸、装饰材料、土工布、板材、动物饲料、吸油材料、可降解纸地膜、食用、药用等诸多领域（见表1）<sup>[4,5,6,7]</sup>。另据林荔辉<sup>[8]</sup>等人报道，福建农林大学选育的红麻新品种“金光1号”，不仅杆硬无刺，可减轻麻农收获红麻时的肌肤之苦，而且种子产量高，是一份富含油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸的优异种质资源，适用于开发食用保健油，在生产应用和医疗保健品研发上具有十分重要利用价值。

表 1 红麻各部位用途  
Table 1 The Use of All Organs of Kenaf

部位	用 途
麻皮	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 织：绳、网、袋、帽子、服装等；</li> <li>2. 无纺布：地膜、吸油剂、医用等；</li> <li>3. 制浆造纸：高级印刷用纸、墙纸、办公用纸、纸杯、食品容器、音响纸、电解绝缘纸等。</li> </ol>
茎 秆芯	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 片或粉末：塑料填充剂、土壤改良剂、泥土吸收剂、食用菌培养基等；</li> <li>2. 压榨成型：板材、建材、家具、动物垫床等；</li> <li>3. 炭化：活性炭、吸油剂、水净化剂、脱臭脱色剂、纳米材料；</li> <li>4. 制浆造纸：增加纸的平滑、透明和耐油性。</li> </ol>
全秆	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 作为比重轻的材料利用；</li> <li>2. 制浆造纸：普通纸、墙纸、办公纸、明信片、纸杯、卫生用纸、音响纸、模板纸等。</li> </ol>
根	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 土壤改良剂；</li> <li>2. 炭化：活性炭、脱臭脱色剂等；</li> <li>3. 生物活性物质：保健、药用。</li> </ol>
叶	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 家畜饲料；</li> <li>2. 食品添加剂等。</li> </ol>
花	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 观赏；</li> <li>2. 染色剂、保健饮料等</li> </ol>
种子	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 食用、医用；</li> <li>2. 榨油、肥皂原料等；</li> <li>3. 油粕可做家畜饲料添加剂及有机肥。</li> </ol>

## 2. 2 不饱和脂肪酸的生理功能

不饱和脂肪酸包括单不饱和脂肪酸与多不饱和脂肪酸，它们是功能性脂肪酸研究和开发的主体与核心。单不饱和脂肪酸是指含一个双键的高级脂肪酸，主要有油酸和芥子酸；多不饱和脂肪酸一般是指含两个或两个以上的双键、碳链长度在十八或十八个碳原子以上的高级脂肪酸，包括  $n-6$  和  $n-3$  两大主要系列。 $n-6$  系列主要有亚油酸、花生四烯酸和  $\gamma$ -亚麻酸； $n-3$  系列主要有  $\alpha$ -亚麻酸、EPA 和 DHA。

### 2. 2. 1 油酸

红麻油中油酸约占总脂肪酸的 28%。油酸 (Oleic acid, OA) 的化学名称是顺

-9-十八碳一烯酸，人们发现，油酸降低血清总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇效果与亚油酸等多烯酸相当。对患高胆固醇血症，使饮食中脂肪热量占总热量 40%左右，同时降低其中饱和脂肪酸含量，代之以单不饱和脂肪酸或多不饱和脂肪酸型脂肪，则能有效降低血浆中血清总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇含量。也有报道称，当采用富含油酸的花生油与胆固醇一起喂养大鼠时，油酸能抑制高胆固醇血症和动脉粥样硬化实际形成。同时，人们还对从摄入含单不饱和脂肪酸或多不饱和脂肪酸饮食受试对象血浆中所分离出低密度脂蛋白进行研究，结果表明，当此低密度脂蛋白颗粒中油酸与亚油酸比例提高时，低密度脂蛋白本身对过氧化和氧化作用抵抗力提高，这种现象有望用于降低动脉粥样硬化发生。另外，美国科学家发现，油酸可抑制 Her-2/neu 基因（该基因与乳腺癌的发生有关）的活跃程度，减少 Her-2/neu 基因的数量，还可改善治疗乳腺癌的药物的功效<sup>[9]</sup>。

### 2. 2. 2 亚油酸

红麻种子油脂中富含亚油酸，占总脂肪酸的25~52%。亚油酸 (Linoleic acid, LA) 是人体不能自行合成的必需脂肪酸 (亚油酸、亚麻酸) 之一，化学名称是顺-9, 顺-12-十八碳二烯酸。亚油酸是功能性多不饱和脂肪酸中被最早认识的一种，它有助于生长、发育及妊娠，特别是皮肤和肾的完整性及分娩只依赖于 *n*-6 脂肪酸<sup>[10]</sup>。摄入大量亚油酸对高甘油三酯血症病人效果较为明显。我国药典仍有采用亚油酸乙酯丸剂、滴剂做预防和治疗高血压、动脉粥样硬化及冠心病的药物<sup>[11]</sup>。在预防高血压病的膳食研究中，更多的研究者倾向于亚油酸和钾、膳食纤维结合，在低脂饮食中发挥有益作用；但在血栓形成方面，由于亚油酸较油酸具有更好的流动性，在预防心肌梗塞方面则显示出优势<sup>[12]</sup>。

### 2. 2. 3 花生四烯酸

花生四烯酸 (Arachidonic Acid, AA) 是构成膜结构脂质必需成分和类二十烷酸前体，还是神经组织和脑中占据绝对优势构成的多不饱和脂肪酸。大脑积极地代谢花生四烯酸，它自身及其由环氧合酶和脂氧合酶催化生成的代谢产物对中枢神经系统有重要影响<sup>[13]</sup>。从妊娠的第三个月到约2岁婴儿的生命成长发育中，花生四烯酸在大脑内快速积累，在细胞分裂和信号传递方面起重要作用，包括免疫和炎症反应<sup>[14]</sup>。在一些抗肿瘤动物试验中<sup>[15,16,17,18,19]</sup>，已证明花生四烯酸在体外能显著杀灭肿瘤细胞，而且对正常细胞没有显示出毒副作用。

#### 2. 2. 4 $\gamma$ -亚麻酸

$\gamma$ -亚麻酸 ( $\gamma$ -linolenic acid, GLA) 在临床上的试验结果表明有降血脂作用, 对甘油三酯、胆固醇、 $\beta$ -脂蛋白的下降有效性在60%以上, 而且在体内转变成具有扩张血管作用的前列腺环素 ( $\text{PGI}_2$ ), 保持与血栓素 $\text{A}_2$  ( $\text{TXA}_2$ ) 的平衡, 防止血栓形成, 从而起到防治心血管疾病的效果<sup>[20,21]</sup>。并且,  $\gamma$ -亚麻酸因能增进血液循环和细胞新陈代谢而进入皮肤和毛发的营养、调理研究和应用领域<sup>[22,23,24,25,26]</sup>。

#### 2. 2. 5 $\alpha$ -亚麻酸

$\alpha$ -亚麻酸 ( $\alpha$ -linolenic acid, ALA) 最重要的生理功能首先在于它是 $n-3$ 系列多不饱和脂肪酸的母体, 在体内代谢可生成DHA和EPA<sup>[27]</sup>。另外,  $\alpha$ -亚麻酸的生理功能表现在对心血管疾病的防治上, 德国、日本就有用 $\alpha$ -亚麻酸作为药物或补充剂来发挥其作用的专利<sup>[28]</sup>。 $\alpha$ -亚麻酸另一重要生理功能是增强肌体免疫效应。许多动物试验结果表明<sup>[29,30,31]</sup>,  $\alpha$ -亚麻酸对乳腺癌、结肠癌、肺癌及肾癌有一定抑制作用。此外,  $\alpha$ -亚麻酸还有防止皮肤老化、延缓衰老、抗过敏反应及促进毛发生长等作用<sup>[32,33,34,35]</sup>。

#### 2. 2. 6 EPA 和 DHA

形成对EPA (二十碳五烯酸) 和DHA (二十二碳六烯酸) 的研究热潮还是近二十年的事, 对它的重视始于1978年英国营养学家Michael. A. K. 发表的“DHA等脂肪酸摄入不足导致脑功能障碍”的论文及随后为加拿大、日本学者相继证实的结论<sup>[36]</sup>。从对包括人在内的动物的脑、视网膜和神经组织的分析, DHA是其中的主要脂肪酸, 是大脑及视网膜的正常发育及功能保持所必需的<sup>[37]</sup>。在神经系统方面<sup>[38,39,40,41,42]</sup>, DHA和EPA被证明具有维持和改善视力、提高记忆和学习能力、抑制早、老年痴呆症的生理学效果。在与心血管疾病的关系上<sup>[43,44]</sup>, EPA和DHA在治疗心肌梗塞、动脉硬化、高血压等心血管疾病的临床试验和动物饲养研究中已先后被证明具有降低血脂总胆固醇、LDL-胆固醇、血液黏度、血小板凝聚力及增加HDL-胆固醇的生理功能, 从而降低了心血管疾病发生的概率。流行病学研究<sup>[45,46,47]</sup>还证明了DHA和EPA在提高肌体免疫力和抑制某种类型癌症特别是乳腺癌和结肠癌这两种西方国家最为常见的癌症方面起到的生理效果。

总之, 各种不饱和脂肪酸在人体生理中起着极为重要的作用, 与现代诸多文明病的发生与调控息息相关, 这些脂肪酸的结构及其在人体内的转化途径见图1、2<sup>[48]</sup>。

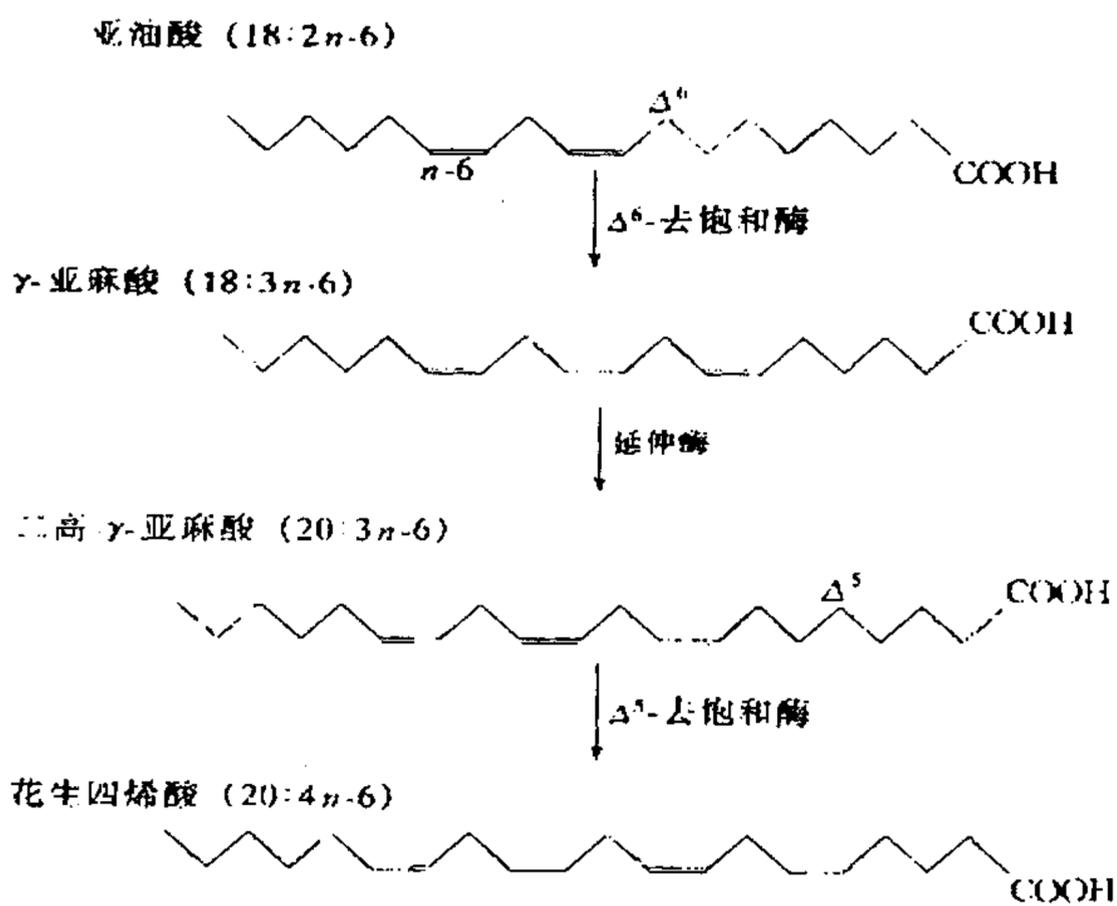


图1 以亚油酸为前体的脂肪酸在体内的转化途径<sup>[48]</sup>

Figure 1 The transformative proceedings from LA in human' s body

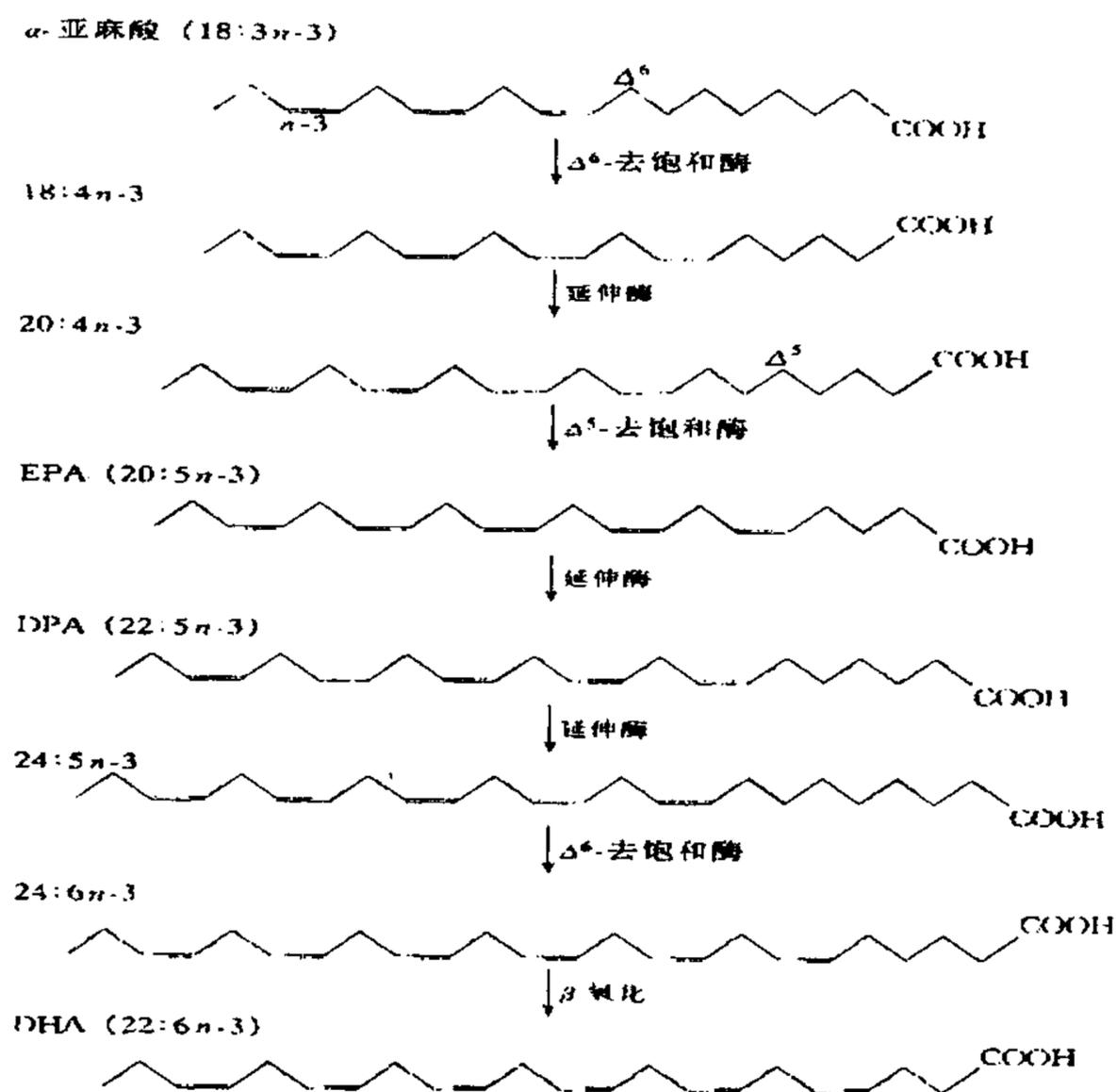


图2 以 $\alpha$ -亚麻酸为前体的脂肪酸在体内的转化途径<sup>[48]</sup>

Figure 2 The Transformative Proceedings from GLA in Human' s Body

## 2.3 新型功能性脂肪酸——共轭亚油酸

### 2.3.1 共轭亚油酸的化学结构

共轭亚油酸(Conjugated Linoleic Acid, CLA)是亚油酸的位置和几何的同分异构体的总称,其特点是含有共轭双键( $-C=C-C=C-$ )的十八碳二烯酸。多年的研究<sup>[49]</sup>,人们发现共轭亚油酸有‘9,11’、‘10,12’、‘8,10’和‘11,13’等四组碳位置上的各种顺反异构体,因此,从理论上来说,CLA至少有16种异构体;并且,近些年研究人员在牛奶、乳酪、牛肉、人乳及脂肪组织中又发现了其它碳位置上如‘6,8’、‘7,9’、‘12,14’和‘13,15’等也会出现共轭亚油酸的异构体。但是,人们普遍公认c9,t11和t10,c12两种异构体是主要的生理活性物质<sup>[50]</sup>。亚油酸和两种主要的共轭亚油酸异构体(c9,t11和t10,c12)的化学结构示意图见图3<sup>[51]</sup>。

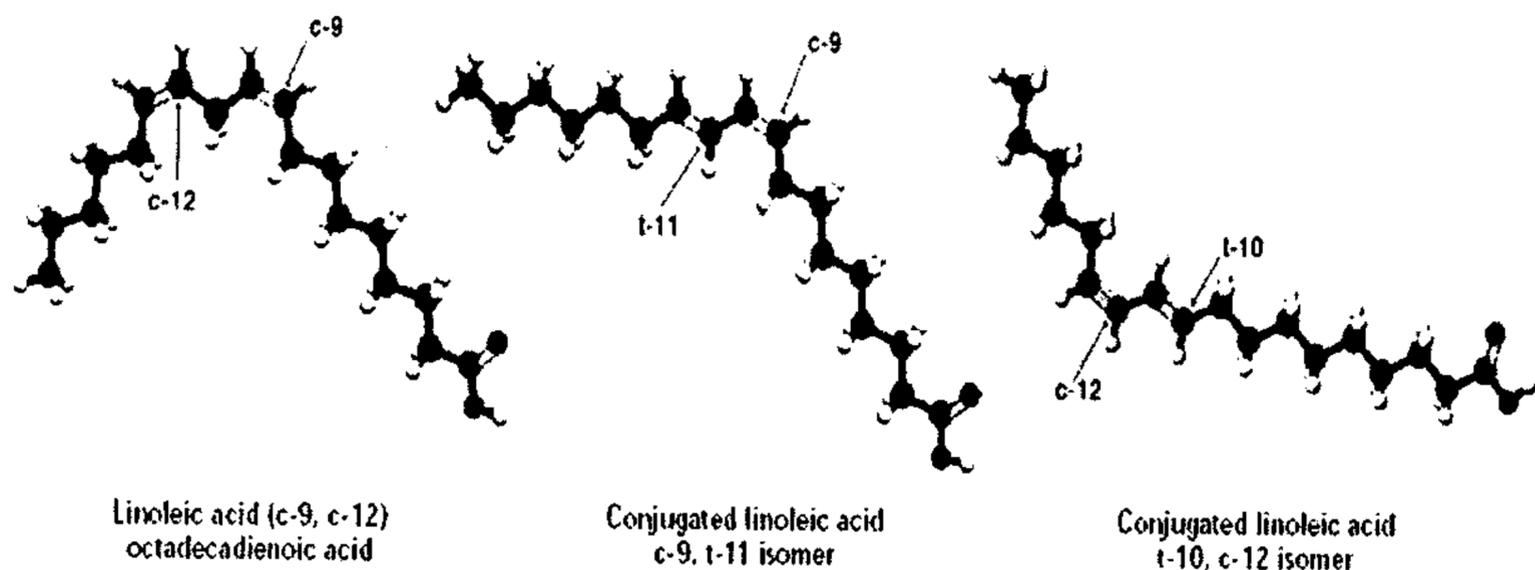


图3 亚油酸和两种共轭亚油酸异构体的化学结构<sup>[51]</sup>

Figure 3 Chemical Structures of LA and Two Isomers of CLA

### 2.3.2 共轭亚油酸的生物学功能

#### (1) 抗癌

早在1988年,美国实验生物学联合会就召开了“类激素受体和营养素相互作用的学术研讨会”,参加会议的专家们认为,“CLA具有很强的抗癌活性”。大量实验证明,CLA能抑制和减轻乳癌<sup>[52]</sup>、胸腺癌<sup>[53]</sup>、皮肤癌<sup>[54]</sup>、胃癌<sup>[55]</sup>、结肠癌<sup>[56]</sup>等多种癌症的发病率。

研究人员对CLA的抗癌作用机理已进行了一些研究。Josyula等人<sup>[57]</sup>认为CLA能阻碍致癌物与DNA形成加成物,减少致癌物对机体细胞DNA的损伤,从而达到抗

癌效果。多数学者赞同这个观点。另外, Ha 等人<sup>[55]</sup>认为, CLA 的抗癌作用是其抗氧化作用的结果; Durgam 等人<sup>[58]</sup>认为, CLA 可以影响雌激素反应系统, 使其具有抗癌作用; Cunningham 等人<sup>[59]</sup>则将 CLA 的抗癌作用机理归结为 CLA 会引起癌症的二十碳脂肪酸合成的结果; 而我国研究人员陈丙卿等<sup>[60]</sup>通过研究 CLA 对黑色素瘤细胞 B16—MB 的粘附和运动的影响, 认为 CLA 可能是通过抑制肿瘤细胞的粘附和运动能力而达到阻止肿瘤转移的作用。然而, 到目前为止, 这些研究都还是初步的, 至今还没有大家一致认同的、明确的抗癌机理, 因而需要进一步的研究。由于 CLA 对各种肿瘤具有明显的预防和抑制作用, 进行 CLA 抗肿瘤药物的研究已经成为治疗肿瘤的药物研究的新热点。

### (2) 降低胆固醇, 抗动脉粥样硬化

动物实验表明, CLA 对动脉粥样硬化有很好的治疗效果。Lee 等人<sup>[61]</sup>给 12 只兔子喂食含 14% 脂肪、0.1% 胆固醇的饲料 22 周, 然后给其中 6 只增加 0.5gCLA/天/只, 另外 6 只继续喂原来的饲料作为对照。12 星期后, 实验组兔子的血液中总胆固醇、LDL 胆固醇和甘油三酯显著降低, LDL 胆固醇/HDL 胆固醇之比也显著降低。对冬麦的形态观察也发现, 动脉粥样硬化比对照的兔子少。

Navarro V 等人<sup>[62]</sup>的研究表明 CLA 能减少血小板在动脉壁上沉积, 并且推断这可能是 CLA 抗动脉粥样硬化的主要原因。Nicolosi 等人<sup>[63]</sup>研究了 CLA 和 LA 对仓鼠血脂的影响, 结果发现, CLA 能显著降低血浆总胆固醇、非高密度脂蛋白胆固醇和甘油三酯的含量, 对高密度脂蛋白胆固醇没有影响, 而且降血脂作用比 LA 好; 对动脉血管形态观察表明, 喂 CLA 和 LA 的仓鼠的早期动脉粥样硬化都比对照组少。Yang 等人<sup>[64]</sup>研究结果表明, CLA 可抑制酰基辅酶 A 胆固醇酰基转移酶的活性, 这种酶可能与胆固醇的吸收有关。

从上述结果看出, CLA 在几种不同动物体内都表现出了降低血脂和抗动脉粥样硬化的作用。

### (3) 增强免疫力

Cook 等人<sup>[65]</sup>在用 CLA 进行的免疫反应实验中发现, CLA 能增加血清中的免疫球蛋白 IgA、IgM 和 IgG, 减少 IgE, 推测 CLA 可能有利于 TH—1 参与的免疫反应, 而不利于 TH—2 参与的免疫反应, CLA 喂养的动物体内能产生较多的 NK 细胞(自然杀伤细胞)似乎也与 CLA 的抑癌作用有关。

在免疫系统中，CLA能参与并影响到二十烷酸衍生物前列腺素、凝血恶烷、白三烯等免疫调节物的合成，进而影响肿瘤坏死因子2(TNF—2)，白介素—1(IL—1)，白介素—2(IL—2)和干扰素(IFN)的合成。衍生自花生四烯酸的前列腺素E2(PGE2)是免疫系统的主要调节剂，低浓度的PGE2能维持正常的免疫功能，但高浓度的PGE2将对免疫系统的功能起抑制作用并促进癌的生成。因此，Hayek、Sugano等认为CLA很有可能是通过抑制PGE2合成来进行免疫调节<sup>[66,67]</sup>。

#### (4) 抗II型糖尿病, 调节血糖

CLA能明显改善II型糖尿病人的病情，CLA能够激活类固醇激素家族的受体——过氧化物酶体增生因子激活受体，这些被激活的受体能够改善因胰岛素受体减少而造成的胰岛素敏感性降低的症状，调控基因表达和血液中的血糖流通浓度<sup>[68]</sup>。

#### (5) 降脂减肥

动物试验表明共轭亚油酸具有一定的减肥作用，经口给予0.5、1.0、3.0g/kg CLA 36天，各剂量组均能显著减少体重及体内脂肪重量的增长，且对大鼠无明显损害；3.0g/kg剂量组能显著降低腿部肌肉组织脂肪含量，增加蛋白质含量<sup>[69]</sup>。高凡、顾光等人<sup>[70]</sup>给30名单纯性肥胖的志愿者连续食用共轭亚油酸胶囊35天，于试验开始及结束时均测试各项安全性指标及功效性指标。结果发现，受试者连续食用共轭亚油酸胶囊35天后，体重平均下降1.9kg，体脂总量平均下降1.2kg，体脂百分率平均下降0.7%，三角肌处脂肪厚度减少2.1mm，肩胛下脂肪厚度减少4.1mm，脐旁脂肪厚度减少3.5mm，髂棘处脂肪厚度减少3.6mm，腰围减少4.3cm，臀围减少1.5cm。试验前、后受试者各项临床指标均未见异常，并且试验后运动耐力未下降。因此，共轭亚油酸对人体具有明显的减肥作用，且对机体健康无明显损害。

#### (6) 改善骨组织代谢，提高骨质密度

Li等<sup>[71]</sup>于1999年研究表明，食物中添加CLA可增加骨骼灰分，增强骨胶元中软骨细胞合成，且可加快骨骼合成速率，并发现，在胫骨及大腿骨细胞培养介质中加入CLA，可明显降低PGE2合成，且调节胰岛素类生长因子以促进骨骼形成。通过对小鼠实验，证实CLA可促进骨组织分裂和再生，促进软骨组织细胞合成及矿物质在骨组织中沉积；CLA能增加大鼠骨骼形成速率，对骨质疏松症、风湿性关节炎都有一定的缓解作用<sup>[49]</sup>。

### (7) 提高饲料效价

一些研究考察了饲料中添加CLA对肉品质的影响。在猪日粮中添加CLA可明显降低外脂肪层厚度,但对中层和内层脂肪以及最后肋和最后腰椎背膘厚无影响,同时增加眼肌面积,提高瘦肉率。Wiegand 等的研究结果说明了这一点<sup>[72]</sup>。Dunshea等<sup>[73]</sup>进一步证实了在日粮中添加CLA 能够明显降低背膘厚和胴体脂肪率,。另据Lee等<sup>[74]</sup>报道,日粮添加CLA的猪肉具有明显的抗氧化功能。

综上所述,自从20世纪80年代证实共轭亚油酸具有抗癌作用以来,经过科学家们20多年的潜心研究,又发现它具有抗氧化、降低胆固醇、抗动脉粥样硬化、提高免疫力、提高骨质密度、调节血糖等10余种重要的生理功能。因此,CLA具有重要的保健和临床意义,在功能食品和医药方面应用的潜力巨大,是继DHA和EPA后又一种极具应用价值的功能性脂类物质。

### 2.3.3 共轭亚油酸的安全性

Seimeca等<sup>[75]</sup>(1998)以雄性Fischer 344大鼠为模型进行共轭亚油酸毒理学评价。选取40只Fischer 344雄性大鼠,进行36周试验,分别给予基础饲料,基础饲料加1.5% CLA。每周测定食物利用率、体重、一般表现,未发现受到CLA的影响。试验末期,从每一试验组切除15种主要器官,称重、做组织病理学评价。结果表明,没有试验相关性影响。血生化分析表明,没有显著性差异。试验中大鼠平均每天摄入CLA是年轻人摄入量的50—80倍。因此,试验结果指出,CLA未产生明显的毒性作用,支持CLA进入GRAS(FDA基本认为安全)状态。

Berven等<sup>[76]</sup>(2000)研究了健康志愿者试食中共轭亚油酸(CLA)的安全性,以及CLA对体脂组成的影响。试验采用随机、双盲试验,选择60个超重肥胖志愿者(体重指数27.5—39.0kg/m<sup>2</sup>)。人群分为两组,每天分别食用3.4gCLA或4.5g橄榄油,12周。分析血液指标,初始及12周时的临床检测,来评价CLA的安全性。分别记录初始、第6周、第12周时的个体表现和异常情况。生物阻抗分析测定体脂组成。55人完成试验,异常事件占10%。两个试验组在异常事件和安全性指标没有显著性差异。个体表现也没有显著性差异。在CLA组,平均重量降低1.1kg,平均体重指数减少0.4kg/m<sup>2</sup>。结果指出,受试剂量CLA对于健康人群是安全物质。

在国内,凌利等(2003)依据GB15193—94《食品安全性毒理学评价程序和方法》进行急性毒性试验、三项遗传毒性试验和30天喂养试验,研究共轭亚油酸的食品安

全性和毒理性。共轭亚油酸对两种性别的SPF级昆明种小鼠经口毒性，一次灌胃量达20g/kg体重，两周内动物未见明显中毒症状，无动物死亡，按急性毒性分级标准规定，该受试物属无毒级。三项遗传毒性试验（Ames、小鼠骨髓嗜多染红细胞微核试验、小鼠精子畸形试验）结果均为阴性。30天喂养试验结果表明，该受试物0.87、2.20、4.30g/kg体重的剂量（分别相对于推荐人群日摄入量2.6g/kg体重的20、50、100倍）对wistar大鼠的临床检查，血液学、生化学、脏器重量和系数以及病理组织多样指标均无明显影响，未发现该受试物有明显的毒性作用。结果表明，共轭亚油酸既无毒也无任何副作用。

目前，共轭亚油酸已经被列入流行食品补充剂健康专业指南（二版，美国膳食协会（2003））。因此，CLA被公认为是安全物质。

#### 2.3.4 共轭亚油酸(CLA)的天然存在

食品中总的CLA含量差别很大。CLA主要存在于反刍动物牛、羊等的肉和乳制品中（见表2，下页）<sup>[78]</sup>，含量从3—7mg不等。也少量存在于动物的其它组织、血液和体液中，并且主要是c9, t11-CLA，而t10, c12-CLA较少。植物油脂也含有极少量的CLA，但其异构体的分布状况与动物食品显著不同，两种异构体c9, t11-和 t10, c12-CLA基本同时存在<sup>[79]</sup>。另外，在人体血液、组织和乳汁中，也可检测到低浓度的CLA<sup>[80]</sup>。

人类实际从饮食中摄取的CLA十分有限，尤其中国人的饮食习惯是以植物性食物为主，从肉、奶中摄取的CLA非常低，约为50mg/d（按250ml鲜奶+100g猪肉计算），是加拿大人摄人量的1/2，美国人摄人量1/4，德国人摄人量的1/8。中国人的脂代谢异常和糖尿病发病率逐年上升，特别是糖尿病发病率较高，而国人的CLA摄入量严重不足。因此，我国在奶制品和植物油中急需强化脂代谢、糖代谢调节因子CLA。

总之，自然界中CLA的含量并不是很高，为了满足深入研究CLA生理活性和饲料、食品、保健等领域对于CLA的需要，人们一直努力寻找能够大量廉价制取CLA的可靠方法。

#### 2.3.5 共轭亚油酸的制备方法

目前，人工制备CLA主要有两大类方法：一是通过化学方法合成CLA，另一是可以利用某些微生物对天然存在丰富的脂肪酸进行生物转化获得。

(1) 丙烯乙二醇异构化红花油生成CLA<sup>[81]</sup>：将装有丙烯乙二醇和氢氧化钾的长颈瓶加热至130℃，待氢氧化钾溶解后，加入红花油，高压氮气回流5min后，减少氮

表2 部分食品中共轭亚油酸的含量<sup>[78]</sup>

Table 2 Representative/Relative Concentrations of CLA in Uncooked Foods

食 物	CLA总含量(mg/g 脂肪)	c9, t11-CLA(%)
肉类制品		
新鲜搅碎牛肉	4.3	85
牛肉(未加工)	2.9	79
牛肉(热狗)	3.3	83
牛肉(熏肉肠)	3.8	84
小牛肉	2.7	84
羊肉	5.6	92
猪肉	0.6	82
禽类制品		
鸡肉	0.9	84
新鲜火鸡肉	2.5	76
海鲜		
鲑鱼	0.3	--
鳕鱼	0.5	--
虾	0.6	--
乳制品		
均质牛奶	5.5	92
黄油	4.7	88
酸乳	4.6	90
全脂酸奶	4.8	84
冰淇淋	3.6	86
SharpCheddar奶酪	3.6	93
Mozzarella奶酪	4.9	95
Colby奶酪	6.1	92
Cottage奶酪	4.5	83
去脂瑞士奶酪	6.7	90
美国产奶酪	5.0	93
Cheezwhiz奶酪	5.0	92
植物油		
红花油	0.7	44
葵花油	0.4	38
菜籽油	0.5	44
玉米油	0.2	39

气通入量，大约40min后使温度升至150℃，恒温3.5h。

此法生产CLA的特点：反应比较完全，据气相色谱的峰面积计算，有99.4%的亚油酸(LA)转化为CLA；生成的CLA中，9c, 11t-CLA和10t, 12c-CLA含量高达95.3%；而9t, 11t和10t, 12t两种异构体与9c, 11t和10t, 12c异构体之间的比率很低，仅占总量的0.9%；产物中10t, 12c-CLA与9c, 11t-CLA的比率基本是1:1。

(2) 高温碱异构化富含亚油酸的植物油的皂角生产CLA<sup>[82]</sup>：富含亚油酸的种子油如红花油、棉籽油、葵花籽油及核桃油或其它富含LA的油类经过精练，获得皂角。利用碱催化异构化，将得到的皂角定量地转化为CLA盐的形式。实验中用的碱可以是金属钠、氢氧化钠，也可以是金属钾、氢氧化钾，部分实验用碱还可以是氢氧化钙、氯化钙，反应温度在170℃以上。

(3) 蓖麻油合成CLA<sup>[83]</sup>：蓖麻油在二氯甲烷和甲醇溶液中，钠及回流条件下发生酯化反应，分离纯化后得蓖麻醇酸甲酯。得到的蓖麻醇酸甲酯与甲基磺酰氯反应生成12-甲磺氧基油酸甲酯，后，12-甲磺氧基油酸甲酯的甲苯溶液在碱DUB(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷-7-烯)或DNB(1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烷-5-烯)的催化下回流，得到完全消除产物，主要是9c, 11t-CLA甲酯，利用尿素来分离CLA甲酯混合物，9c, 11t-CLA甲酯的纯度可达83%。

(4) 共轭亚油酸的生物转化方法：亚油酸(LA)与共轭亚油酸(CLA)仅仅是双键的位置和几何结构的不同，因此，许多微生物中的亚油酸异构酶可催化LA转化为CLA<sup>[84]</sup>。嗜酸乳酸菌中含有亚油酸异构酶，能有效的使亚油酸或甘油亚油酸酯转化为CLA，且其作用位点是在脂肪酸的C12双键上而不是C9双键上，能把亚油酸转化为9c, 11t-CLA，而不是10t, 12c或10c, 12c等其它的异构体，得到的CLA可以直接从细胞培养液中提取<sup>[85]</sup>。2001年邵群等比较了四株乳酸菌产生CLA的能力，发现嗜酸乳酸菌(*Lactobacillus acidophilus*)的产量最高。所用的乳酸菌为兼性厌氧菌无毒易培养，若能实现产业化则会有较高的实用价值和应用前景<sup>[86]</sup>。

综上所述，各种合成方法存在各自特点，其中碱催化异构化富含亚油酸的植物油制备CLA是目前生产商品CLA最经济的方法。随着CLA生理功能的深入研究，其应用前景及市场潜力将更加诱人，对于CLA合成方法的深入研究也将显得更加重要。红麻油富含亚油酸，是制备共轭亚油酸的良好资源。

### 2.3.6 共轭亚油酸的检测方法<sup>[87,88,89,90]</sup>

目前可采用多种方法对CLA及其衍生物进行分析。常用的有紫外分光光度法(UV)、红外检测法(IR)、气相色谱法(GC)、银离子高效液相色谱法(Ag<sup>+</sup>-HPLC)、核磁共振法(NMR)、超临界流体色谱法(SFC)等。其中UV、GC和Ag<sup>+</sup>-HPLC是目前最主要的分析方法,可对CLA进行定性及定量分析。

(1) 紫外(UV)分光光度法: CLA在233~234 nm的紫外区处有特征吸收峰,而LA却没有,故常在这个波长下用分光光度法检测CLA的存在及含量。此法能检测CLA的总量,不能检测各异构体的含量。

(2) 红外(IR)检测法: 在900~1000cm<sup>-1</sup>的红外区,CLA的各种异构体在不同的波长处有吸收峰,借此可检测各种异构体的含量。

(3) 气相色谱法: 气相色谱法(GC)是脂肪酸分析的常规方法,对于大多数脂肪酸而言,气相色谱法是最优的分析方法,它也适用于CLA各种异构体的分析。但是,用GC分析脂肪酸时,必须将脂肪酸转变成挥发性的衍生物。CLA酯化时因酯化试剂、酯化温度和时间不同而影响到对异构体组成的分析。

(4) 高效液相色谱法: 高效液相色谱法(HPLC)能用于CLA的检测,但无法使CLA异构体分开。1998年Sehat等首次采用Ag<sup>+</sup>-HPLC法对CLA异构体进行分析。该法采用Ag<sup>+</sup>浸渍分析柱,可基于共轭双键体系把CLA分为t, t-、c, t- / t, c-和c, c-三组几何异构体,而在每组几何异构体内又将CLA的各个位置异构体分开。但每组位置异构体内相应的t/c和c/t顺反异构体仍不能用Ag<sup>+</sup>-HPLC分离。但是,通过增加串联的银离子高效液相色谱柱的数量(从1根到6根),可以显著提高CLA各种立体异构体的分离效果。

(5) 气-质联用: 在气相色谱-质谱法(GC-MS)中,一般采用BPX270熔合硅胶毛细管柱或SP2380毛细管极性柱对CLA异构体进行分离检测。不饱和脂肪酸在质谱的离子化过程中,双键会发生迁移,使得质谱无法测得化合物中双键的原始位置。一般采用衍生化方法来抑制双键迁移,通常是利用杂环衍生物的稳定电荷作用来抑制双键迁移。广泛用于脂肪酸质谱分析的二甲基吡啶(DMOX)衍生物特别适用于CLA的分析。

(6) 核磁共振法: 核磁共振法(NMR)是对有机物的最有力的分析方法。<sup>1</sup>H NMR可以给出脂肪酸的一些结构信息,根据质子的化学位移及偶合常数J可确定CLA的

不饱和度及顺反异构体的部分信息。但是CLA的<sup>1</sup>H NMR谱峰重叠多，应当与其它技术相结合进行分析。

#### 2.4 本实验的研究目的和意义

自1996年始，我国油料开始进口，而且进口量逐年增长。因此，开发油料新资源显得至关重要。红麻年产量高，种籽含油率较高，可作为一种潜在的油料资源进行开发。本研究以红麻籽油为原料，检测其理化性质，并研究利用化学改性方法从红麻籽油中分离富集亚油酸及合成共轭亚油酸的技术路线，为红麻多用途综合开发及红麻籽油深加工提供科学依据，对促进我国红麻生产发展，具有十分重要的意义。

### 3. 材料与amp;方法

#### 3. 1 实验材料

供试材料为福建农林大学麻类遗传育种与综合利用研究室选育的两个高产优质红麻新品种种籽：“金光1号”和“福红952”红麻种籽的压榨红麻毛油（出油率约18%）。以上种籽均是当年采集，晒干，低温、干燥保存。

#### 3. 2 实验试剂

软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、共轭亚油酸及共轭亚油酸甲酯等标准样品（均为Sigma公司产品）。

氢氧化钠，氢氧化钾，硅酸钠，邻苯二甲酸氢钾，碘化钾，硫代硫酸钠，一氯化碘，活性炭，尿素，无水硫酸钠，磷酸，盐酸，硫酸，石油醚（沸程：30~60℃），无水乙醚，无水乙醇，95%乙醇，甲醇，冰乙酸，乙酸酐，正丁醇，2,4-二硝基苯肼，苯，三氯乙酸，三苯磷，正己烷，环己烷，丙三醇（甘油），酚酞等，以上试剂均为国产分析纯。高纯氮气（≥99.99%）。

#### 3. 3 主要实验仪器

索氏抽提器，恒温水浴锅，数控电热套，电动搅拌器，BL7-BR16型高速冷冻离心机，电子分析天平（感量0.0001g），阿贝氏折光仪，比重计，紫外分光光度计（Beckman），气相色谱仪（GC-9A，日本岛津）。

#### 3. 4 实验方法

##### 3. 4. 1 红麻籽粗脂肪含量的测定

红麻籽粗脂肪含量： GB/T 5512-1985 《油料粗脂肪含量测定》

##### 3. 4. 2 红麻籽油及其脂肪酸理化性质的测定及测试标准

水分及挥发物： GB/T 5528 《植物油脂水分及挥发物含量测定法》

色泽、气味： GB/T 5525-1985 《植物油脂检验 色泽、气味、滋味鉴定法》

相对密度： GB/T 5526 《植物油脂检验 比重测定法》

折光率： GB/T 5527 《植物油脂检验 折光指数测定法》

酸值： GB/T 5530 《动植物油脂 酸值和酸度的测定》

过氧化值： GB/T 5538 《油脂过氧化值测定》

羰基值： GB/T 5009.37-2003 《食用植物油卫生标准的分析方法》

砷含量： GB/T 5009.37-2003 《食用植物油卫生标准的分析方法》

皂化值: GB/T 5534 《动植物油脂皂化值的测定》

碘值: GB/T 5532 《植物油碘值测定》

黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>: GB/T 5009.37-2003 《食用植物油卫生标准的分析方法》

苯并芘含量: GB/T 5009.27-2003 《食品中苯并(a)芘的测定》

### 3.4.3 红麻籽油脂肪酸成分分析

#### (1) 红麻籽油的甲酯化 (GB/T 17376 《动植物油脂 脂肪酸甲酯制备》)

称取 150mg 油样移入 50ml 容量瓶中, 加入 0.5N 的 NaOH/Me 溶液 4ml 使之溶解, 待溶液呈透明状后, 置于水浴上沸腾 5min, 油脂基本熔化。冷却后, 加入 5ml BF<sub>3</sub>/Me 溶液, 再置于水浴上沸腾 2min, 加入足够量饱和 NaCl 溶液, 上层有黄色液体, 加入 1ml 正己烷, 振摇, 静置, 取上层 (正己烷层) 溶液进行色谱分析。

#### (2) 红麻籽油脂肪酸甲酯的气相色谱分析 (GB/T 17377)

色谱条件:  $\phi$ 3mm $\times$ 3m 玻璃填充柱, 固定液为 25% 聚二乙二醇丁二酸酯 (DEGS); 进样品温度 250 $^{\circ}$ C, 柱温 180 $^{\circ}$ C; FID 检测器, 温度为 280 $^{\circ}$ C; 载气为高纯氮气, 流速 100ml/min; 氢气流速 40 ml/min, 空气流速 350ml/min。

定性定量分析方法: 采用标准样品法进行定性; 面积归一化法进行定量。

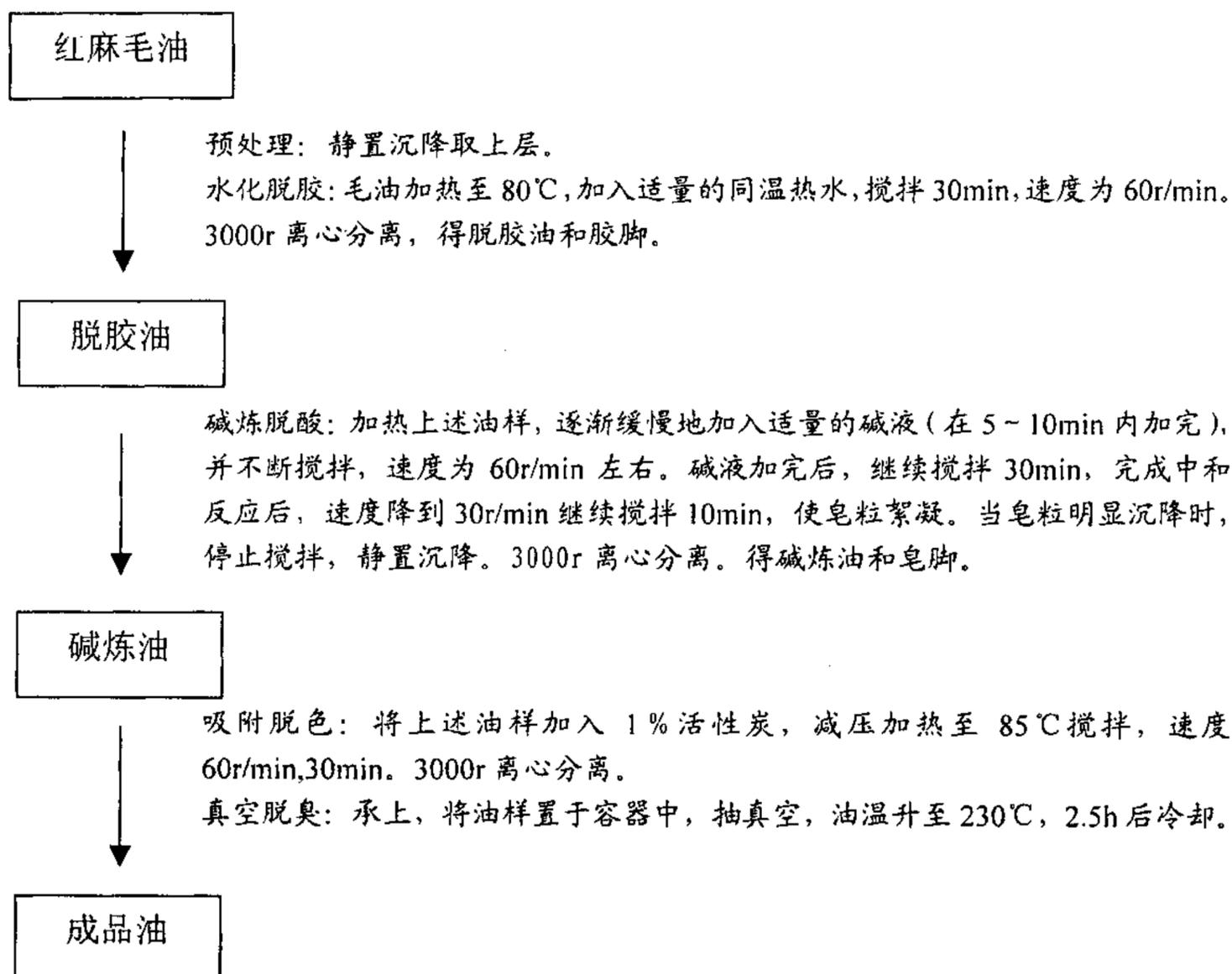
### 3.4.4 红麻毛油精炼及工艺优化

#### (1) 精炼原理

经压榨或浸出法得到的未经精炼的植物油脂一般称之为毛油或粗油。成品油的主要成分是混合脂肪酸甘油三酯, 俗称中性油, 此外, 还含有数量不等的各类非甘油三酯成分, 统称为油脂的杂质。油脂中的杂质不仅影响了油脂的外观、风味, 也易促使油脂氧化酸败, 必须去除。这些杂质可归纳为以下五类: 机械杂质、水分、胶溶性杂质、脂溶性杂质、微量杂质。一般可通过沉降过滤、脱胶、脱酸、脱色、脱臭等精炼环节除去<sup>[91]</sup>。

毛油精炼过程中, 脱酸可能是导致中性油损失最大的一步, 而且在很大程度上影响精炼成品油的最终质量, 所以它是精炼过程中最关键的阶段。因此, 优化脱酸的工艺条件, 可以提高毛油精炼的效率。目前, 脱酸应用最为广泛的是碱炼和水蒸汽蒸馏法。本实验采用碱炼法脱酸, 利用碱中和油脂中的游离脂肪酸, 所生成的皂吸附部分其他杂质而从油中沉降分离, 达到精炼目的。

## (2) 红麻毛油精炼的工艺流程及操作要点



## (3) 红麻毛油精炼工艺条件的优化选择

油脂碱炼是一个相当复杂的过程, 影响碱炼效果的因素主要有用碱量(包括理论碱量和超量碱量)、碱液浓度、碱炼温度和油中杂质如磷脂及蛋白质等胶性物质。理论碱量可以按毛油的酸值进行计算:

$$\begin{aligned} \text{理论碱量} &= \text{油重} \times \text{酸值} \times M_{\text{NaOH}} / M_{\text{KOH}} \times 10^{-3} \\ &= \text{油重} \times \text{酸值} \times 7.13 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)中,  $M_{\text{NaOH}}$  表示 NaOH 的相对分子质量,  $M_{\text{KOH}}$  表示 KOH 的相对分子质量。

因此, 为了优化精炼工艺, 提高精炼效率, 改善红麻籽油的理化指标, 在预试验基础上, 考虑精炼过程中的关键, 以碱液浓度、超碱量、碱炼温度和水化加水量为因素, 设计  $L_{16}(4^5)$  正交试验, 测定酸值和收率作为指标, 采用统计分析软件“SAS 8.01 for Windows”进行统计分析处理。因素和水平见表 3。

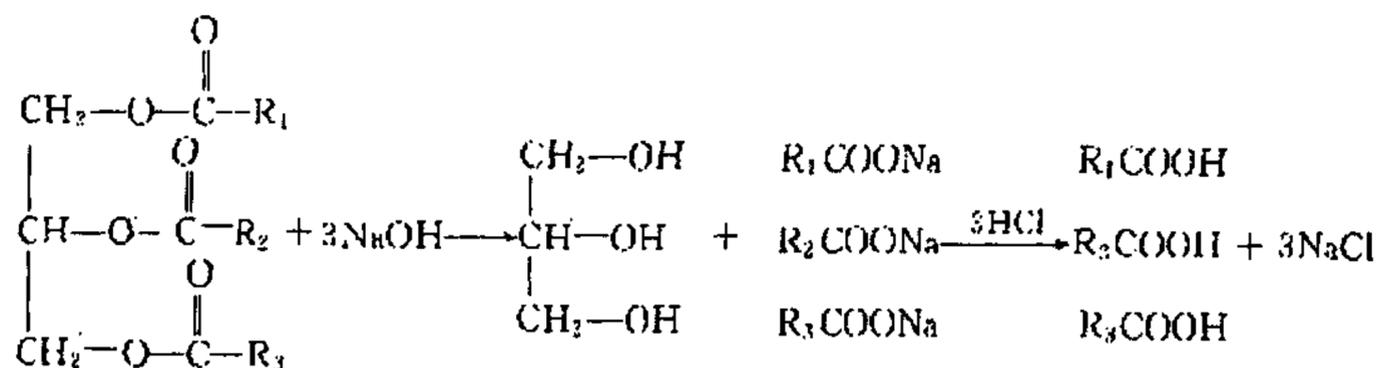
表3 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 因素水平表Table 3 Factors and levels of the orthogonal experiment of L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>)

水 平	超 碱 量 A	温 度 (°C) B	加 水 量 C	碱 液 浓 度 D
1	0.1%	50	1%	4%
2	0.2%	60	2%	6%
3	0.3%	70	3%	8%
4	0.4%	80	4%	10%

### 3.4.5 尿素包合法富集红麻籽油中亚油酸的工艺优化

#### (1) 实验原理

油脂水解生成脂肪酸和甘油，是一个重要的油脂化学工业。常用的方法有三种，分别是酸碱催化水解、无催化剂高压水解和酶催化水解。本实验利用强碱催化常压水解的方法，即皂化反应，生成脂肪酸盐和甘油，再加入无机酸（盐酸或硫酸）酸化水解、水洗分离得红麻籽油混合脂肪酸<sup>[92]</sup>。如下式所示：



纯尿素是四方形晶体。若把直链化合物溶于甲醇或乙醇中，再把尿素加到其溶液中，则尿素会沿着直链化合物螺旋式排列，形成六棱柱晶体（见图4），内部形成一个直径0.55nm的空洞，直链烃直径接近0.45nm，刚好被包在空洞里，这样形成的化合物就叫脲包化合物。带支链的化合物因其半径大于0.55nm，不能被包在空洞中<sup>[93]</sup>。

尿素分子在结晶过程中能够与饱和脂肪酸或单不饱和脂肪酸形成较稳定的晶体包合物析出，而多不饱和脂肪酸由于双键较多，碳链弯曲，具有一定的空间构型，不易被尿素包合，采用过滤的方法除去饱和脂肪酸与单不饱和脂肪酸的脲包化合物，就可以获得较高纯度的多不饱和脂肪酸。

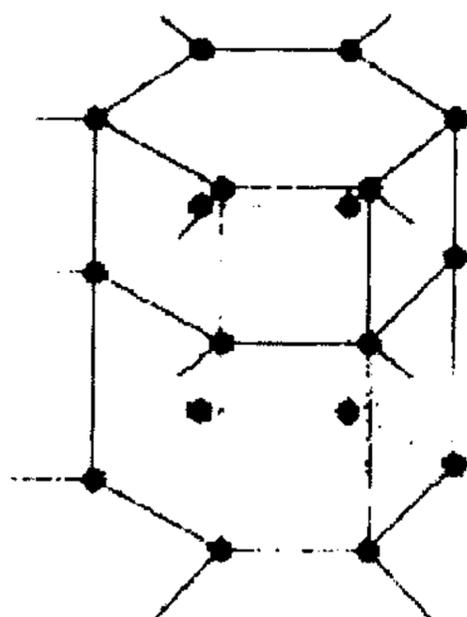


图4 脲包物的六棱柱结构

Figure 4 The six-prism structure of Urea-clathrate compound

(2) 操作要点

红麻籽油中加入过量的 2%NaOH 乙醇溶液，加热（80~90℃）回流 1h 后，蒸干乙醇，加水稀释，用石油醚振摇提取 2 次，除去醚层不皂化物，用盐酸调节 pH=2~3，再用石油醚提取 2 次。合并醚层，水洗至中性，分离醚层，加入无水硫酸钠干燥 12h，抽滤除去硫酸钠晶体，将滤液减压旋转蒸发回收石油醚，制得混合脂肪酸。

将一定量的尿素加到乙醇（95%）中，加热回流，使之充分溶解；接着加入上述制备的红麻籽油混合脂肪酸 10g，加热回流并不断振摇，使之充分混合均匀；45min 后，置于室温中冷却，再静置不同温度下不同时长进行结晶；然后减压抽滤，将滤液进行旋转蒸发去掉乙醇，加入适量的石油醚萃取，水洗至中性，分离醚层，加入无水硫酸钠干燥 12h，抽滤除去硫酸钠晶体，将滤液减压旋转蒸发回收石油醚，制得富集的不饱和脂肪酸。以结晶温度、结晶时间、尿素量、溶剂量为影响因素，设计 L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) 正交实验，因素和水平见表 4。测碘值、亚油酸相对含量和收率为指标（方法见 3.4.2 和 3.4.3）。

表4 L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) 因素水平表

Table 4 Factors and levels of the orthogonal experiment of L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>)

水 平	M 脂肪酸:M 尿素 A	M 尿素:V 乙醇 B	结晶温度 (°C) C	结晶时间 (h) D
1	1:1	1:8	-10	6
2	1:2	1:6	0	12
3	1:3	1:4	室温	24

### 3. 4. 6 红麻籽油碱催化异构化合成共轭亚油酸的工艺研究

#### (1) 实验原理

在共轭亚油酸的制备方法中，碱催化异构化的方法最为常见。其机理是在强碱条件下，亚油酸第11位的碳上被夺去一个质子，形成碳负离子，然后由于热力学稳定性因素引起碳负离子的迁移，形成不同的共轭化产物<sup>[94]</sup>。

在200—380nm的紫外光谱区，含有共轭双键的不饱和脂肪酸有明显的特征吸收，饱和脂肪酸和非共轭脂肪酸则没有显著吸收<sup>[92]</sup>。如图5所示，共轭亚油酸在233~234nm的紫外区有特征吸收峰，而亚油酸却没有，所以色谱上在这个波长下检测共轭亚油酸的存在及含量。

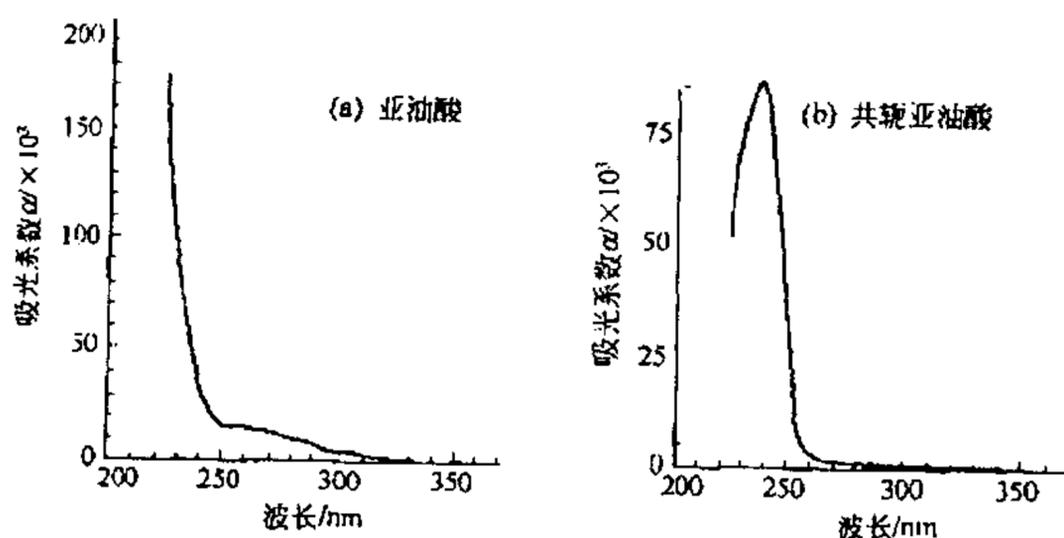


图5 LA和CLA在200~350nm范围的紫外特征吸收<sup>[87]</sup>

Figure 5 UV spectrum of LA and CLA in 200~350nm wave length

#### (2) 红麻籽油碱催化异构化的方法

将催化剂氢氧化钠溶于溶剂丙三醇中，加热搅拌使之充分溶解，加入红麻籽油，不断搅拌，搅拌速度 300r/min，回流，同时在 N<sub>2</sub> 保护下高温反应一段时间。反应结束后继续通入 N<sub>2</sub>，冷却至室温，盐酸溶液酸化至 pH=2~3，加入适量正己烷萃取 2 次，水洗至中性（可除去残余的酸液和丙三醇），分离上层清液，加入无水硫酸钠干燥 12h，减压抽滤，将滤液减压旋转蒸发回收正己烷，得到异构反应后的混合脂肪酸。充氮 -20℃ 下保存。

#### (3) 样品的定容稀释

取适量红麻籽油或上述反应产物，用 1ml 正己烷溶解配成溶液，定容至 10ml (I，原溶液稀释 10 倍)，从 (I) 中取出 1ml 定容至 10ml (II，原溶液稀释 100 倍)，从 (II) 中取出 1ml 定容至 10ml (III，原溶液稀释 1000 倍)。

#### (4) 红麻籽油及其反应产物的紫外吸收光谱比较

分别取红麻籽油和上述异构反应产物约 0.5g, 如“3.4.6(3)”方法用正己烷定容稀释 1000 倍。以正己烷为参比, 将此稀释了 1000 倍的正己烷溶液置于紫外区 190~390nm 扫描。

#### (5) 共轭亚油酸紫外吸收标准曲线的测定

取色谱纯共轭亚油酸标准样品约 30mg, 用正己烷定容稀释 100 倍, 配成 300 $\mu$ g/ml 的标准样品溶液。用移液枪取 100 $\mu$ l、200 $\mu$ l、300 $\mu$ l、400 $\mu$ l、500 $\mu$ l、600 $\mu$ l 分别用正己烷定容至 10ml, 配成 3.0 $\mu$ g/ml、6.0 $\mu$ g/ml、9.0 $\mu$ g/ml、12.0 $\mu$ g/ml、15.0 $\mu$ g/ml、18.0 $\mu$ g/ml 的标准样品梯度溶液。以正己烷为参比, 在紫外 233nm 处测定该梯度溶液的吸光度  $A$ 。以共轭亚油酸浓度 ( $\mu$ g/ml) 为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制共轭亚油酸紫外吸收标准曲线, 求得回归直线方程  $y = a + bx$ 。

#### (6) 分光光度法测定产物中共轭亚油酸含量的计算

可以通过测定产物的正己烷溶液在共轭亚油酸的特征吸收波长 233nm 处的吸收值检测产物中共轭亚油酸的含量。取“3.4.6(2)”中得到的反应产物约 50mg, 用正己烷定容稀释 1000 倍。将该稀释后的正己烷溶液, 以正己烷为参比, 在紫外区 233nm 处测定  $A$  值。根据共轭亚油酸紫外吸收标准曲线进行计算。

稀释溶液中共轭亚油酸浓度 (单位:  $\mu$ g/ml) 的计算:

$$N = \frac{A - a}{b} \quad (2)$$

产物中共轭亚油酸相对含量的计算:

$$\text{CLA 相对含量 (\%)} = \frac{1000N}{M} \times 100\% \quad (3)$$

碱催化异构化反应中, CLA 产率的计算:

$$\text{CLA 产率 (\%)} = \frac{\text{CLA 相对含量 (\%)}}{\text{油脂中 LA 相对含量 (\%)}} \times 100\% \quad (4)$$

式 (2)、(3) 中,  $A$  表示吸光度,  $a$  表示标准曲线直线方程的截距,  $b$  表示标准曲线直线方程的斜率,  $N$  表示所测稀释溶液中 CLA 的浓度 (单位:  $\mu$ g/ml),  $M$  表示所取的反应产物的质量 (mg)。

## 4 结果与分析

### 4.1 红麻籽的含油量测定结果分析

采用 GB/T 5512-1985 方法, 石油醚为溶剂, 测定红麻籽的粗脂肪(干基)含量见表 5。

表 5 红麻籽含油量  
Table 5 The oil content of kenaf seeds

品 种	含 油 量 (%)
福 红 991	23.0
福 红 952	23.2
金光无刺裂叶 (金光 1 号)	23.4
金光无刺圆叶	22.4

从表 5 中可以看出,“金光 1 号”品种含油率最高,为 23.4%;“福红 952”为 23.2%;“福红 991”为 23.0%;而“金光无刺圆叶”品种最低,只有 22.4%。但是,据文献报道<sup>[95]</sup>,红麻籽含油率一般为 18—20%。与之比较,上述四个品种,其种子含油率在 22.4~23.4%之间,油脂含量有较大提高。

虽然,这 4 个品种间的粗脂肪含量差异很小,相差不过一个百分点。然而,品种间的种子产量表现有显著差异,以“金光 1 号”种子产量最高,每公顷种子产量一般可达 2550 公斤左右,是普通红麻品种(1125kg·hm<sup>-1</sup>)的 2 倍以上,是“福红 952”产量的 2.3 倍,是“福红 991”的 1.8 倍<sup>[8]</sup>(其种子产量表现见图 6,下页)。

表 6 红麻“金光 1 号”与常用油料的比较  
Table 6 Comparison of kenaf “jinguang No. 1” to some oil plants

油料作物	种子产量 (kg·hm <sup>-1</sup> )	含油量 (%)
“金光 1 号”	2550	23.4
大豆	2250	17
棉籽	1125	18
花生	3150	45
红花籽	1050	25
油茶籽	900	55
油橄榄(鲜)	5000-6000	15

从表 6 可以看出,与常用油料<sup>[95]</sup>比较,新型红麻品种“金光 1 号”的种子产量比较高,含油量比大豆(17%)、棉籽(18%)等高出许多<sup>[91]</sup>。由此可见,福建农林大学利用诱变技术育成的“金光 1 号”红麻是油麻特用优良品种,在红麻籽的油用开发方面极具潜力,具备作为榨油原料、新型油料资源的潜在价值。

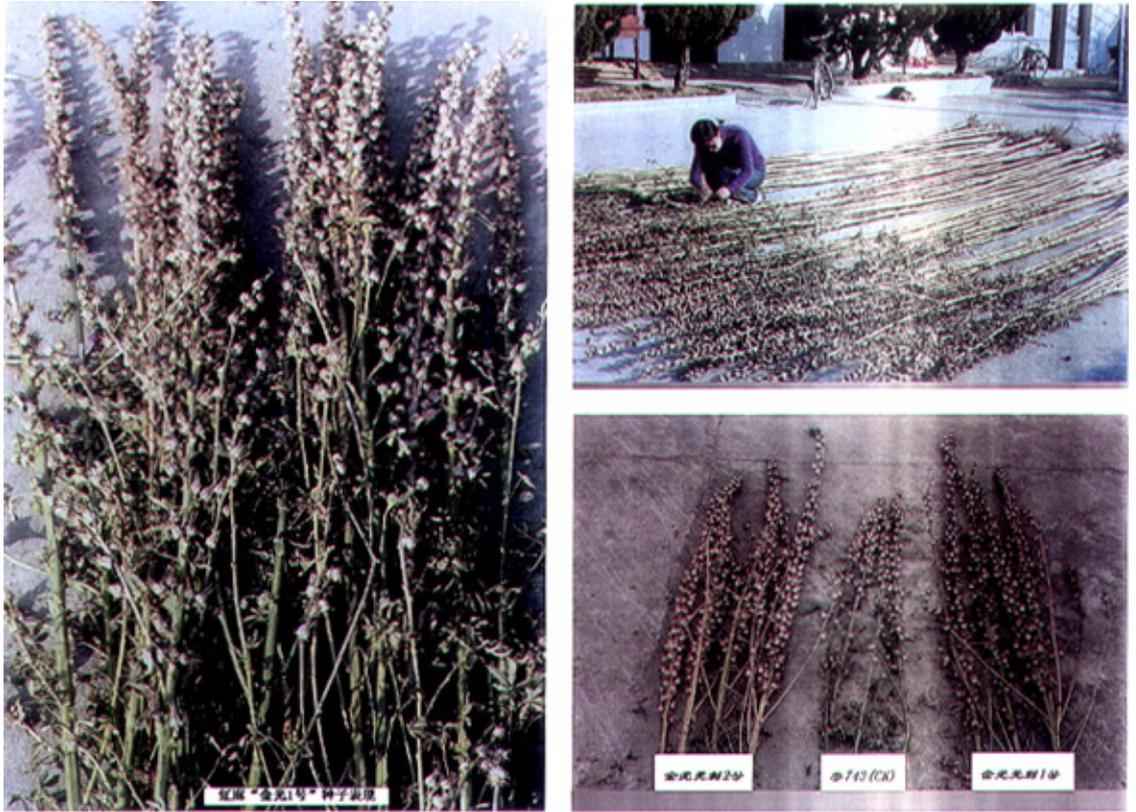


图 6 “金光 1 号”红麻种子  
 (左:红麻“金光 1 号”种子表现  
 右上:红麻“金光 1 号”全杆  
 右下:金光 1 号(右)、圆叶(左)、粤 743(中)株穗对照)

Figure 6 The seeds of kenaf “Jin Guang No. 1”

#### 4. 2 红麻籽油的理化性质分析

根据国家油脂检测标准中的相应方法,对红麻籽油的各项理化性质测定的结果见表 7。

表 7 红麻籽油理化性质测定结果  
Table 7 The physicochemical properties of kenaf seeds oil

项 目	测 定 结 果
水分及挥发物 %	0.07
色泽 (罗比册比色槽 25.4mm)	Y22 R2.9
气味	正常
相对密度 ( $d_4^{20}$ )	0.9144
折光率 $n_D^{20}$	1.472
酸值 mgKOH/g	1.4
过氧化值 meq/kg	7.8
羰基值 meq/kg	2.2
砷 (以 As 计) mg/kg	< 0.1
黄曲霉毒素 B <sub>1</sub> $\mu$ g/kg	< 10.0
苯并 (a) 芘 $\mu$ g/kg	4.7
皂化值 mgKOH/g	194.4
碘值 g/100g	101.5

从表 7 中的测定结果可以得出如下结论:

- (1) 红麻籽油的水分与挥发物含量为 0.07%，低于食用标准 (15%)；
- (2) 毛油颜色适中偏深，可在精炼过程中进行脱色处理；
- (3) 皂化值反映了组成油脂的各种脂肪酸的平均分子量大小。可用如下式子所示：

$$M_k = \frac{56100}{\text{皂化值}} \quad (4)$$

式 (4) 子中的  $M_k$  表示全部脂肪酸的平均分子量。红麻籽油的皂化值较低，反映其脂肪酸组成的平均分子量较大。

- (4) 折光率反映了组成分子的原子种类、数量和分子结构的性质；碘值反映了油脂的不饱和程度，红麻籽油的折光率为 1.472，碘值为 101.5，相对都比较高，反映出其不饱和程度较高，属于半干性油，可供食用。

进一步将红麻籽油的部分理化指标与“食用植物油卫生标准”比较 (见表 8)。表 8 中的数据表明，红麻籽油各项感官指标和理化指标均符合该卫生标准，可用于食用上进行开发。

综合以上分析结果，可以初步得出结论：红麻籽油基本符合“食用植物油卫生标准”，可以作为食用油新型油料资源，且其不饱和程度相对较高，有较多的高级不饱和脂肪酸。具体的脂肪酸组成成分可以通过气相色谱法分析做进一步的了解。

表8 红麻籽油的理化指标与“食用植物油卫生标准”的比较  
 Table 8 Comparison of physiochemical properties of kenaf seeds oil to the standards of eating oil

项 目		实 测 结 果	食用植物油 卫生标准	
感观指标	色泽 (罗比朋比色槽 25.4mm)	Y22 R2.9	正常	
	气味和滋味	正常油香味	正常	
理化指标	酸值	mgKOH/g	1.4	≤4
	过氧化值	meq/kg	7.8	≤12
	羰基值	meq/kg	2.2	≤20
	砷 (以 As 计)	mg/kg	< 0.1	≤0.1
	黄曲霉毒素 B <sub>1</sub>	μg/kg	<10.0	≤10
	苯并 (a) 芘	μg/kg	4.7	≤10

#### 4.3 红麻籽油脂肪酸成分分析

对红麻籽油 (以索氏抽提法提取) 进行气相色谱分析, 测定红麻籽油中脂肪酸组分含量见表 9、图 7。

表9 红麻籽油脂肪酸组分含量  
 Table 9 The fatty acid content of kenaf seeds oil

品 种	软脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸
	C16:0(%)	C18:1(%)	C18:2(%)	C18:3(%)
福 红 991	20.45	28.27	49.88	1.41
福 红 952	20.45	30.72	47.52	1.31
金光无刺裂叶 (金光 1 号)	22.00	24.70	52.08	1.24
金光无刺圆叶	20.88	31.20	46.35	1.58

由表 9、图 7 中的红麻籽油 GC 分析结果可见, 上述 4 个品种红麻籽油为富含多不饱和脂肪酸的新型植物油, 不饱和脂肪酸含量高达 80%, 以油酸 (C18:1) 和亚油酸 (C18:2) 为主, 其中油酸含量在 24~32% 之间, 而亚油酸 (C18:2) 含量最高, 均超过 46%, 尤其“金光 1 号”品种的亚油酸含量最高, 达 52.08%, 其次“福红 991”为 49.88%, 再次“福红 952”为 47.52%, “金光无刺 (圆叶)”最低, 为 46.35%。此外, 还含有少量的亚麻酸 (C18:3)。但是, 在本试验中未检测硬脂酸 (C18:0)。

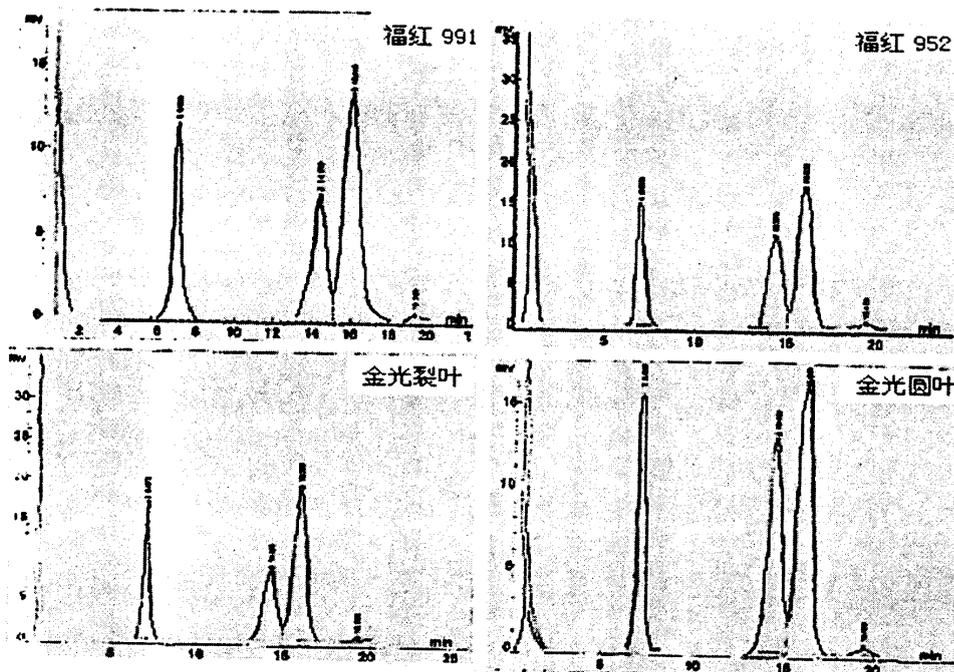


图7 红麻籽油气相色谱图  
Figure 7 The GC picture of kenaf seeds oils

本研究还利用“金光1号”和“福红952”种籽压榨油经生化后做GC分析，并将之与常用油料<sup>[95]</sup>的脂肪酸成分进行分析比较，结果及GC图谱见表10和图8。

表10 红麻压榨油的脂肪酸含量及与常用油料的比较  
Table 10 The fatty acids content of extract oil of kenaf seeds and comparison to some oil plants

品 种	软脂酸 C16:0(%)	硬脂酸 C18:0(%)	油酸 C18:1(%)	亚油酸 C18:2(%)	亚麻酸 C18:3(%)
金光1号	17.31	1.67	28.13	51.81	1.09
福红952	20.51	2.86	28.72	47.20	0.72
一般红麻 <sup>[90]</sup>	15~19	2~6.8	28~51	25~43	0~1
大豆	10.8	3.6	20.8	50.2	7.7
棉籽	27	3.0	17.0	52	--
花生	10.7	2.64	46.1	29.0	1.1
红花籽	4~6	1~5	7~14	73~85	--
油茶籽	8.8	1.1	82.3	7.4	0.2
油橄榄(鲜)	9	1	80	8	--

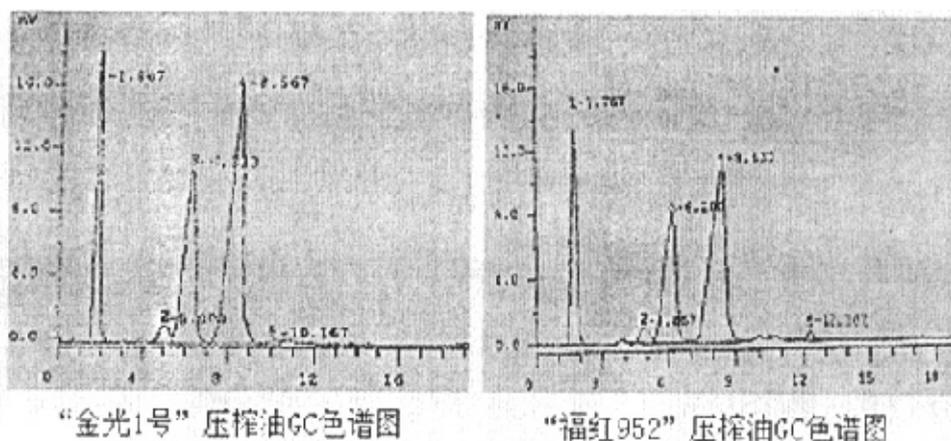


图8 红麻压榨油气相色谱图  
Figure 8 The GC picture of extract oil of kenaf seeds

由表 10 和图 8 的 GC 分析结果中可以看出，以有机溶剂抽提和压榨两种方法所取得的红麻籽油中亚油酸含量差异不大。不论是有机溶剂浸提还是压榨出油，红麻籽在脂肪酸组成中都以不饱和脂肪酸——油酸（C18:1）、亚油酸（C18:2）为主，同时还含有一定量的亚麻酸。油酸属于单烯类不饱和脂肪酸，在人体内较易被吸收，能降低人体内高血脂，抑制低密度脂蛋白的升高而不影响高密度脂蛋白，从而达到抑制高血压、心脏病、血栓等保健效果；亚油酸属于多烯类不饱和脂肪酸，是人体“必需脂肪酸”之一，具有调节血压、缓解血液中过量的胆固醇、增强细胞膜透性、阻止心肌组织和动脉硬化等功能，对肌体有多方面的作用。这突出显示了红麻籽油具有良好的营养和医疗保健价值。尤其是“金光 1 号”品种，其亚油酸含量比文献报道高出 8 个百分点；与部分常用油料相比，其总不饱和脂肪酸及油酸与亚油酸的含量也比较高，显示出它不仅适宜食用油用（见 4.1 所述），而且在保健品开发上也极具潜力，是一种新型高亚油酸油麻特用品种。

#### 4. 4 红麻毛油精炼及工艺优化结果分析

##### 4. 4. 1 红麻籽油精炼工艺正交试验

红麻籽油精炼过程关键是碱炼阶段，其优化工艺采用 L<sub>16</sub> (4<sup>5</sup>) 正交试验方案，正交实验结果见表 10；对实验结果进行极差分析和方差分析，分析结果如表 11 和表 12。

表 11 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交实验结果与极差分析表

Table 11 The results and intuitionistic analysis of orthogonal experiment of L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>)

编号	超碱量 A	温度 (°C)		加水量		碱液浓度		B×D	酸 值			收 率 (%)
		B	C	D	B×D							
1	1	1	1	1	1	0.6	0.5	0.7	95.3			
2	1	2	2	2	2	0.3	0.4	0.2	95.4			
3	1	3	3	3	3	0.3	0.1	0.2	94.5			
4	1	4	4	4	4	0.3	0.2	0.3	96.3			
5	2	1	2	4	3	0.2	0.4	0.3	93.7			
6	2	2	1	3	4	0.2	0.1	0.1	93.8			
7	2	3	4	2	1	0.4	0.3	0.5	89.6			
8	2	4	3	1	2	0.1	0.2	0.3	90.8			
9	3	1	3	2	4	0.1	0.2	0.1	90.7			
10	3	2	4	1	3	0.1	0.1	0.1	92.1			
11	3	3	1	4	2	0.2	0.2	0.1	88.5			
12	3	4	2	3	1	0.3	0.1	0.2	89.9			
13	4	1	4	3	2	0.4	0.2	0.3	80.9			
14	4	2	3	4	1	0.2	0.3	0.1	82.2			
15	4	3	2	1	4	0.2	0.1	0.3	84.7			
16	4	4	1	2	3	0.1	0.2	0.1	83.2			
$\bar{K}_1$	0.342	0.333	0.258	0.275	0.350	以酸值计算						
$\bar{K}_2$	0.258	0.183	0.200	0.242	0.242							
$\bar{K}_3$	0.150	0.241	0.183	0.283	0.183							
$\bar{K}_4$	0.208	0.200	0.267	0.233	0.183							
R	0.192	0.150	0.084	0.041	0.167							
$\bar{K}_1$	95.4	90.2	90.2	90.7	89.3	以收率计算						
$\bar{K}_2$	92.0	90.9	90.9	89.7	88.9							
$\bar{K}_3$	90.3	89.3	89.6	89.8	90.9							
$\bar{K}_4$	82.8	90.0	89.7	90.2	91.4							
R	12.6	1.6	1.3	1.0	2.5							

表 12 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交实验方差分析表

Table 12 The analysis of orthogonal experiment of L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>)

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	0.23729167	3	0.07909722	10.85	**
B	0.16229167	3	0.05409722	7.42	**
C	0.05229167	3	0.01743056	2.39	
D	0.02729167	3	0.00909722	1.25	
B×D	0.22229167	3	0.07409722	10.16	**
误差	0.23333333	32	0.00729167	$F_{0.01}(3,32)=4.47$	

由表 12 中的方差分析可见，在 0.01 的水平下，超碱量、碱炼温度对碱炼效果的影响达到了极显著水平，而水化加水量和碱液浓度对碱炼效果影响不显著。但碱炼温度与碱液浓度之间的相互作用为极显著。由表 11 中酸值和油脂收率的极差分析可看出，4 因素中影响最大的是超碱量，依次分别是碱炼温度、水化加水量和碱液浓度。并且可推算出碱液浓度为 8%、超碱量为油重的 0.3%、水化加水量为油重的 3%、碱炼温度为 60℃为最佳条件。在此最佳条件下进行验证，收率达 91%，反应温度较低，能耗小，效果好（见图 9）。

#### 4. 4. 2 红麻籽油毛油与成品油的对比效果

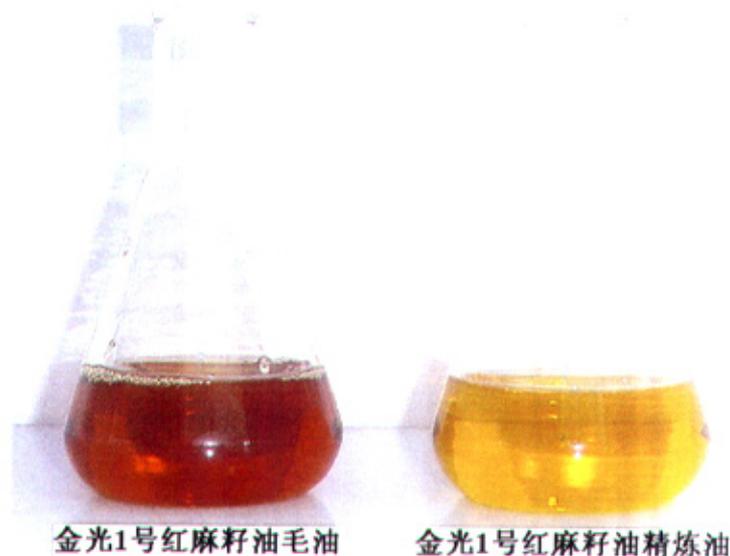


图 9 红麻籽油毛油与成品油的对比效果

Figure 9 The comparison between the rude and refined oils of kenaf seeds

如图 9 所示，将精炼前的毛油与成品油作对比，精炼前的毛油颜色为棕红色，透明度低，经过精炼后，毛油色度明显降低，呈金黄色，透明度变高。毛油酸值为 1.4，成品油酸值为 0.1。精炼过程，尤其是碱炼脱酸使成品油理化指标进一步改善（见表 13）。

表 13 红麻毛油与成品油的理化指标比较

Table 13 The comparison of inherent property of the rude and refined oils of kenaf seeds

项目	色泽	酸值	皂化值	碘值
红麻毛油	棕红色	1.4	194.4	101.5
成品油	金黄色	0.1	198.7	103.1

#### 4. 5 正交设计优化选择尿素包合法富集红麻籽油亚油酸的工艺参数

本试验采用 $L_9(3^4)$ 正交试验方案,以碘值、亚油酸相对含量、收率为指标,进行极差分析,优化尿素用量,溶剂用量、结晶温度和结晶时间等四个工艺参数。试验设计及分析结果见表14和图10。

表14  $L_9(3^4)$ 正交试验结果与极差分析

Table 14 The results and intuitionistic analysis of orthogonal experiment of  $L_9(3^4)$

编号	A	B	C	D	碘 值			LA 含量(%)	收率 (%)
1	1	1	1	1	148.0	142.4	145.5	64.8	80.5
2	1	2	2	2	141.6	142.7	141.9	64.5	82.4
3	1	3	3	3	141.5	141.9	144.8	64.1	83.4
4	2	1	2	3	156.6	161.4	156.4	81.0	58.5
5	2	2	3	1	155.2	156.0	155.0	81.6	58.8
6	2	3	1	2	161.7	160.7	162.9	86.5	51.4
7	3	1	3	2	167.5	168.2	168.0	82.8	41.8
8	3	2	1	3	162.5	164.8	156.3	85.9	35.2
9	3	3	2	1	158.6	166.0	160.8	87.4	33.9
$\bar{K}_1$	143.4	157.1	156.1	154.2	以碘值计算				
$\bar{K}_2$	158.4	152.9	154.0	157.2					
$\bar{K}_3$	163.6	155.4	155.3	154.0					
R	20.2	4.2	2.1	3.2					
$\bar{K}_1$	64.5	76.2	79.1	77.9	以 LA 含量计算				
$\bar{K}_2$	83.0	77.3	77.6	77.9					
$\bar{K}_3$	85.4	79.3	76.2	77.0					
R	20.9	3.1	2.9	0.9					
$\bar{K}_1$	82.1	60.3	55.7	58.2	以收率计算				
$\bar{K}_2$	56.2	58.8	58.3	58.5					
$\bar{K}_3$	37.0	56.2	61.3	59.0					
R	45.1	4.1	5.6	0.8					

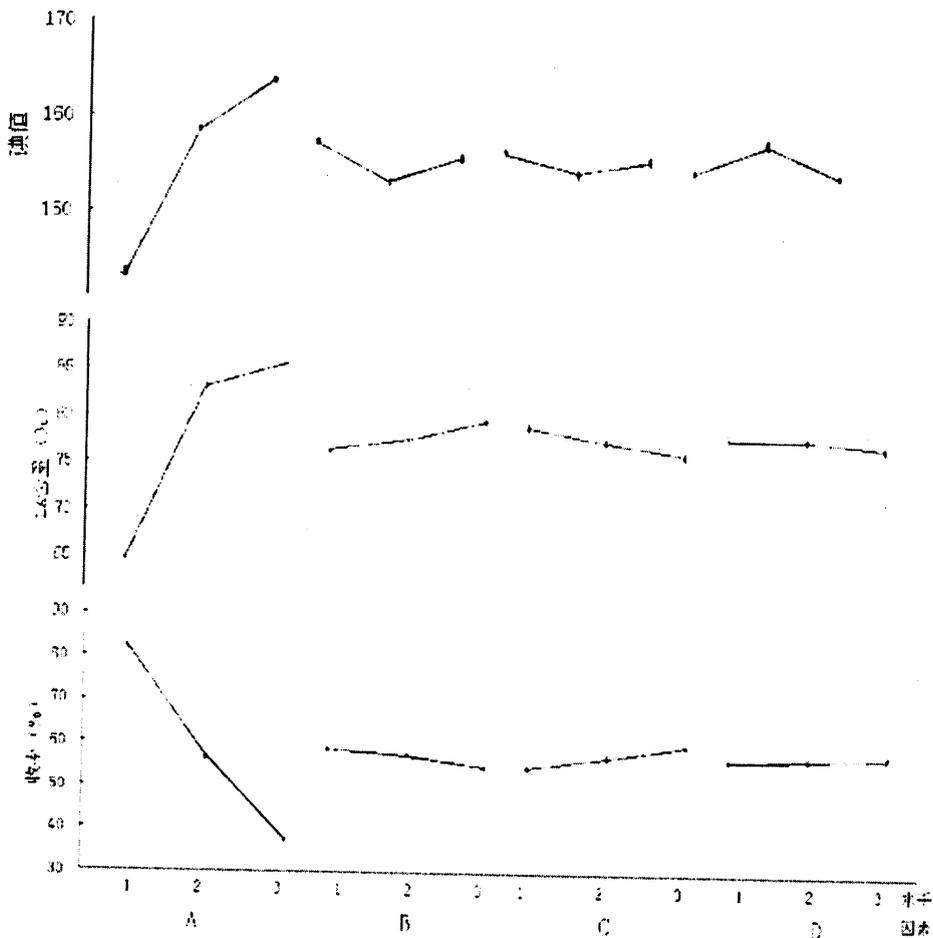


图 10 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验直观分析图

Figure 10 The intuitionistic analysis picture of orthogonal experiment of L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)

#### 4. 5. 1 尿素与混合脂肪酸质量比对富集效果的影响

由表14和图10中可知，尿素用量对富集效果的影响极其显著。随着尿素用量升高，富集后所得的混合脂肪酸碘值大幅度增加，亚油酸相对含量也明显提高，但是收率却明显减少。这是因为尿素用量增加时，更多的饱和或单不饱和脂肪酸（如油酸）被尿素包结，使得混合脂肪酸中不饱和程度增加，亚油酸含量相应提高。但是当尿素用量达到一定程度后，包结效果的提升却变得不明显，反而由于尿素量大造成不饱和脂肪酸的损失，使得收率降低。当然，尿素用量少，在溶剂中形成脲包物的框架少，不能最大程度地包合饱和或单不饱和脂肪酸，富集效率差。综合考虑亚油酸的富集程度和收率，尿素与脂肪酸的质量比宜为2:1。

#### 4. 5. 2 溶剂用量对富集效果的影响

在预试验中发现, 当溶剂(95%乙醇)量少时, 完全溶解尿素比较困难, 而且溶液粘稠, 分子运动阻力较大, 尿素包结效果差。从表14和图10中可以看出, 当溶剂用量充分时, 溶剂用量对富集效果的影响不大明显。但是, 溶剂过量时, 尿素包合反应将向逆反应方向进行, 不利于包合, 富集效率低, 同时增加溶剂回收的困难。相应的, 收率却会增加。因此, 选择 $M_{\text{尿素}} : V_{\text{乙醇}} = 1 : 4$ 较好。

#### 4. 5. 3 结晶温度对富集效果的影响

从表14和图10中可见, 结晶温度对尿素包合效果的影响也不很明显。不过, 在较低温度条件下, 富集后的混合脂肪酸的碘值较高, 亚油酸的含量也相应较高, 但是收率比较低。这是因为脲包化合物的形成是一个放热过程, 温度较低, 反应向生成脲包物的方向进行; 而且低温时, 脲包物快速形成, 得到的晶核小而均匀。但是温度越低, 脲包物与溶剂一起凝固, 增大混合物的粘稠度, 使减压抽滤比较困难, 增大了脂肪酸的损失, 使得收率降低。当温度升高, 脲包物晶体形成较慢, 生成晶体数量较少, 且分子运动加剧, 脲包物较易分解, 导致尿素包合效果差, 造成碘值降低, 亚油酸含量减少; 相对的收率有所提升。因此, 综合考虑能耗、亚油酸含量及收率, 尿素包合温度选择 $0^{\circ}\text{C}$ 为宜。

#### 4. 5. 4 结晶时间对富集效果的影响

从表14和图10中可以发现, 结晶时间对富集效果的影响最不明显。从碘值的变化看, 当结晶时间为12h时, 碘值最高, 说明此时富集后的混合脂肪酸的不饱和程度最大, 说明尿素包合反应达到平衡。达到平衡后延长时间, 碘值反而有所降低, 亚油酸含量及收率都没有显著变化。综合碘值的变化及时间效率, 结晶时间选择12h。

#### 4. 5. 5 尿素包合法富集红麻籽油亚油酸的最佳工艺的验证结果

综合上述分析结果, 确定红麻籽油亚油酸富集的最佳工艺是:  $M_{\text{脂肪酸}} : M_{\text{尿素}} : V_{\text{乙醇}} = 1 : 2 : 8$ , 在 $0^{\circ}\text{C}$ 条件下结晶12h, 并在该工艺条件下进行验证试验。结果表明, 富集后混合脂肪酸的亚油酸含量为83.7%, 收率达到56.4%, 基本符合富集效果。气相色谱图见图11。

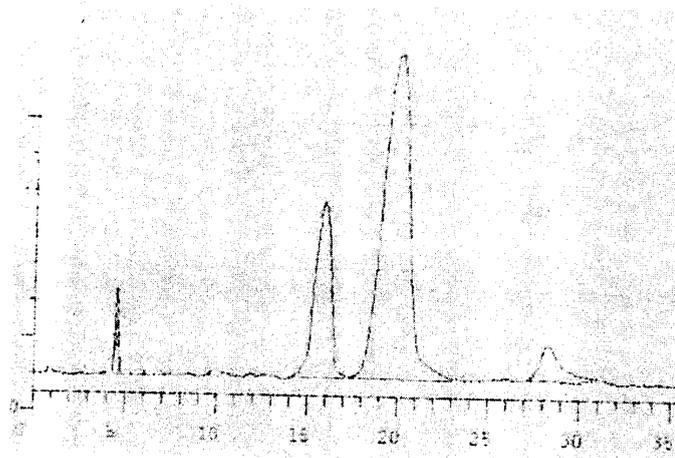


图 11 亚油酸富集物气相色谱分析图  
Figure 11 The GC picture of refined LA

#### 4. 6 红麻籽油碱催化异构化合成共轭亚油酸的结果分析

##### 4. 6. 1 红麻籽油及其反应产物的紫外吸收的比较结果

以正己烷为参比,红麻籽油及其反应产物的正己烷溶液的紫外吸收光谱见图 12。

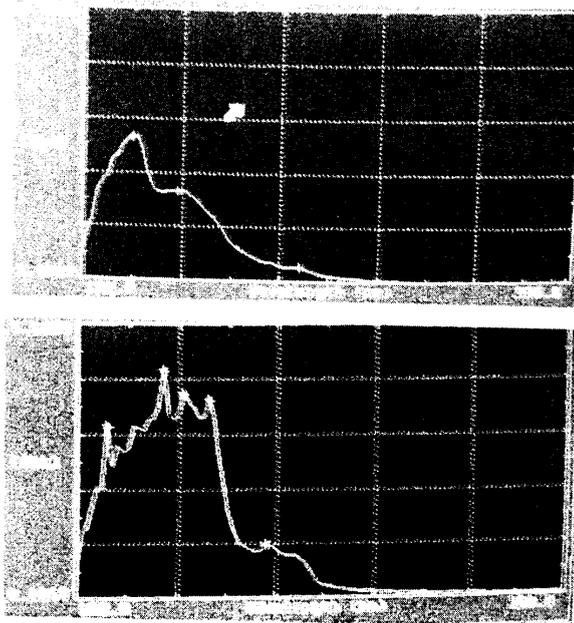


图 12 红麻籽油及其反应产物的紫外吸收光谱图 (上: 红麻籽油; 下: 反应产物)  
Figure 12 UV spectrum of kenaf seeds oil and its reaction product  
( Up : kenaf seeds oil ; Down : the product )

实验结果表明，红麻籽油在紫外 210nm 波长处有最大吸收峰，峰宽较宽；而经碱催化异构后的产物不仅在 210nm 处有吸收峰，而且在 230~240nm 波长范围内也形成了新的吸收峰，其中 233nm 处有最大特征吸收峰。这说明了碱催化异构化后，反应产物里出现了共轭亚油酸，红麻籽油中亚油酸的非共轭双键异构成了共轭双键。

#### 4. 6. 2 共轭亚油酸紫外吸收标准曲线

梯度浓度的 CLA 标准溶液在 233nm 处的紫外吸收结果见表 15, 标准曲线见图 13。

表 15 不同梯度浓度的 CLA 标准溶液在 233nm 处的紫外吸收结果  
Table 15 The results of A value of standard CLA solution on different concentration

试验号	标准溶液浓度 (μg/ml)	吸光度 A
1	3	0.3375
2	6	0.8373
3	9	1.1519
4	12	1.3143
5	15	2.0696
6	18	2.1956

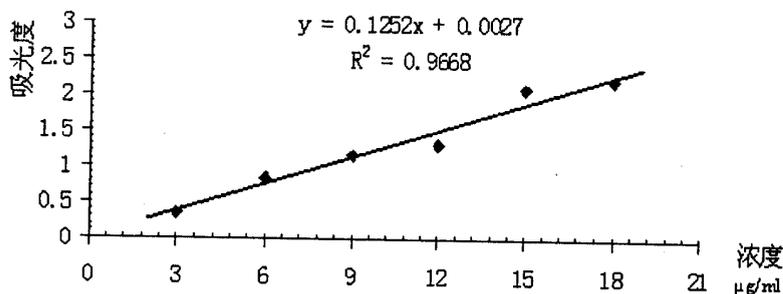


图 13 CLA 紫外吸收标准曲线

Figure 13 The standard curve of UV spectrum of CLA solution

从表 15 和图 13 可见，CLA 紫外吸收与其溶液浓度在一定范围内线性相关，线性回归方程是： $A=0.1252 \cdot N + 0.0027$ ，则式 (2) 中的  $a=0.0027$ ， $b=0.1252$ ；相关决定系数： $R^2=0.9668$ ；线性范围是  $0\sim 21\mu\text{g/ml}$ 。从回归系数  $b$  值较小和决定系数较高的结果，揭示了所建立的标准曲线及结果稳定性好，可靠性高。

#### 4. 6. 3 单因素对产物中共轭亚油酸含量的影响

##### (1) 反应时间对产物共轭亚油酸含量的影响

反应条件：催化剂 NaOH 5g，用 40ml 溶剂溶解，加入 10g 红麻籽油，在 N<sub>2</sub> 保护下，于 175℃ 下各反应 1h、2h、3h、4h、5h、6h。如“3. 4. 6 (2)”处理后，取约 50mg 产物定容稀释 1000 倍，测定于 233nm 处的吸光度。不同时间对共轭化反应的结果见表 16 和图 14。

表 16 反应时间对 CLA 含量的影响  
Table 16 Effects of reaction time on the CLA contain in product

反应时间(h)	样品量 <i>M</i> (mg)	吸光度 <i>A</i>	浓度 <i>N</i> (μg/mL)	相对含量(%)
1	53.7	0.2936	2.32	4.32%
2	49.3	0.5045	4.01	8.13%
3	52.1	1.8174	14.49	27.82%
4	48.7	1.9151	16.87	34.69%
5	40.3	1.7619	14.05	34.86%
6	44.1	1.9606	15.64	35.46%

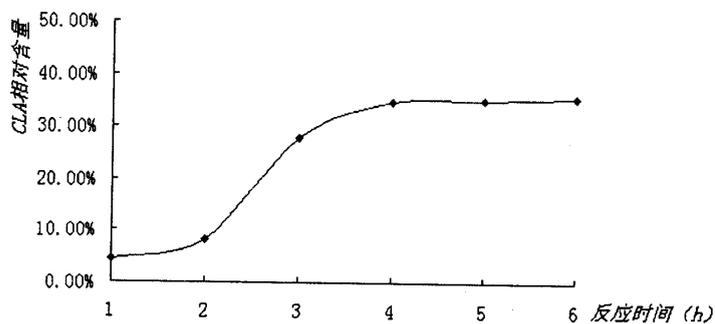


图 14 反应时间对 CLA 含量的影响

Figure 14 Effects of reaction time on the CLA contain in product

从表 16 及图 14 中可以看出，反应产物中的 CLA 含量随着反应时间的延长而增加。在反应起始后的 2h 内，产物 CLA 的含量随反应时间的延长而缓慢增加；2 h 后，CLA 的含量显著提高，在 4 h 时，CLA 含量达到一个较高值：34.69%；而 4h 后，CLA 含量虽然有所上升，却极不明显，即使是反应到 6h，CLA 含量也只是 35.46%，变化不大。这说明，当反应进行到 4h 时，共轭化反应基本完成，虽然反应产物中的

CLA 含量随着反应时间的延长而增加,但是反应达到平衡后,反应时间的延长对产率却没有更大的贡献。因此反应时间为 4 h 较为适宜。

(2) 反应温度对产物共轭亚油酸含量的影响

反应条件: 催化剂 NaOH 5g, 用 40ml 溶剂溶解, 加入 10g 红麻籽油, 在 N<sub>2</sub> 保护下, 于 140、150、160、170、180、190、200℃ 下各反应 4h。如 “3. 4. 6 (2)” 处理后, 取约 50mg 产物定容稀释 1000 倍, 测定于 233nm 处的吸光度。结果见表 17 和图 15。

表 17 反应温度对 CLA 含量的影响  
Table 17 Effects of reaction temperature on the CLA contain in product

反应温度(℃)	样品量 <i>M</i> (mg)	吸光度 <i>A</i>	浓度 <i>N</i> (μg/mL)	相对含量(%)
150	51.6	0.7276	5.79	11.22%
160	49.2	1.2735	10.15	20.63%
170	49.7	2.1086	16.82	33.85%
180	48.3	2.1261	16.96	35.11%
190	50.5	2.2951	18.31	36.26%
200	46.8	2.1599	17.23	36.81%

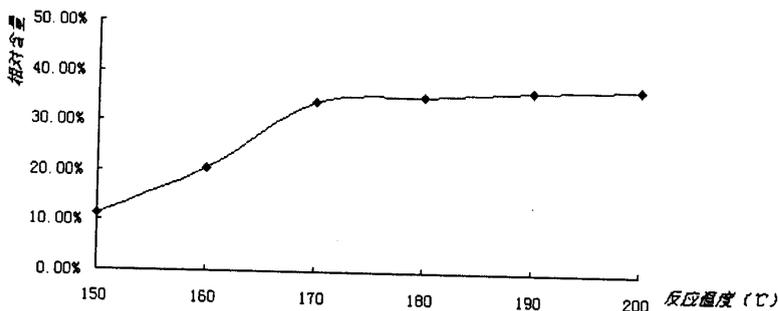


图 15 反应温度对 CLA 含量的影响

Table 15 Effects of reaction temperature on the CLA contain in product

表 17 和图 15 中的结果表明, 反应产物中 CLA 的含量随反应温度的增加而增加。反应温度是影响碱异构化反应的重要因素, 对 CLA 的产率影响较大, 升高温度可以加速异构化反应, CLA 的产率提高。本实验中, 当反应温度低于 150℃ 时, CLA 产率低, 产物中的 CLA 含量较低; 然后随着反应温度的提高, CLA 的含量迅速增加, 当温度达到 200℃ 时, 产物中 CLA 的含量达到最高值 36.81%。但高温下油脂有可能发生聚合、环化等副反应, 因此反应温度选择 190℃。

(3) 溶剂用量对产物共轭亚油酸含量的影响

反应条件：取约 10g 红麻籽油，分别以 2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1 (V 溶剂量 : M 油脂) 的溶剂溶解，加入 5gNaOH 为催化剂，在 N<sub>2</sub> 保护下，于 175℃ 下反应 4h。如“3. 4. 6 (2)”处理后，取约 50mg 产物定容稀释 1000 倍，测定于 233nm 处的吸光度。结果见表 18 和图 16。

表 18 溶剂用量对 CLA 含量的影响  
Table 18 Effects of solvent quantity on the CLA contain in product

V 溶剂量 : M 油脂	样品量 <i>M</i> (mg)	吸光度 <i>A</i>	浓度 <i>N</i> (μg/mL)	相对含量 (%)
2 : 1	52.4	1.8507	14.76	28.16%
3 : 1	50.6	2.0647	16.47	32.54%
4 : 1	48.3	2.1036	16.78	34.75%
5 : 1	48.7	1.6691	13.32	27.36%
6 : 1	51.1	1.3849	11.04	21.61%
7 : 1	53.6	1.1721	9.34	17.43%

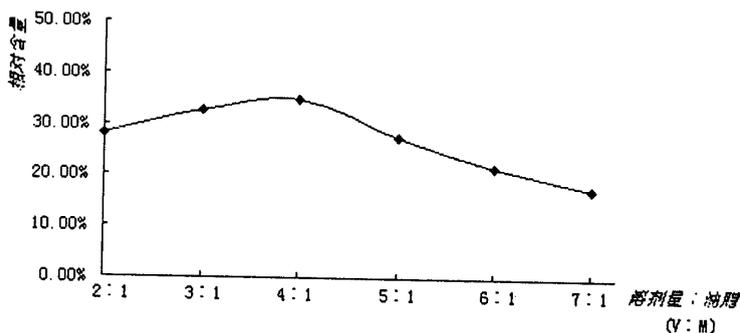


图 16 溶剂用量对 CLA 含量的影响  
Figure 16 Effects of solvent quantity on the CLA contain in product

从表 18 及图 16 中可见，产物中 CLA 含量先是随溶剂用量的增加而提高，当 CLA 含量达到最高值后，又随着溶剂用量的增加而降低。本实验以甘油为溶剂，甘油不参与共轭化反应，在整个反应体系中，只作为溶剂用于溶解油脂和催化剂。当甘油用量少时，整个反应体系的粘度大，不易搅拌或搅拌不均匀，导致传质阻力很大，反应体系处于非均相状态，不利于反应进行，反应效率很低，产物中 CLA 的含量较少；当甘油用量较大时，虽然反应体系处于均相状态，催化剂浓度却相对减小，单

位体积内作为催化剂的碱的含量相对降低，分子间的有效碰撞机会减少，非共轭双键生成共轭双键的几率减小，从而使反应速度减慢，在一定时间内 CLA 的含量相应降低；并且溶剂用量增加，提高了溶剂回收的成本。因此，溶剂用量选择油脂重量的 3~4 倍，即  $V_{\text{溶剂量}} : M_{\text{油脂}} = 4 : 1$  较为适宜。

#### (4) 催化剂用量对产物共轭亚油酸含量的影响

反应条件：取约 10g 红麻籽油，用 40ml 溶剂溶解，分别加入 1、2、3、4、5、6 个皂化当量的 NaOH 为催化剂，在  $N_2$  保护下，于  $175^\circ\text{C}$  下反应 4h。如“3. 4. 6 (2)”处理后，取约 50mg 产物定容稀释 1000 倍，测定于 233nm 处的吸光度。结果见表 19 和图 17。

表 19 催化剂用量对 CLA 含量的影响  
Table 19 Effects of catalyzer volume on the CLA contain in product

皂化当量	样品量 $M$ (mg)	吸光度 $A$	浓度 $N$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	相对含量 (%)
1	53.6	0.1479	1.16	2.17%
2	51.2	1.2409	9.89	19.31%
3	46.3	1.9644	15.69	33.89%
4	42.9	1.9220	15.33	35.74%
5	49.1	1.8632	14.86	29.65%
6	48.7	1.3699	10.92	22.43%

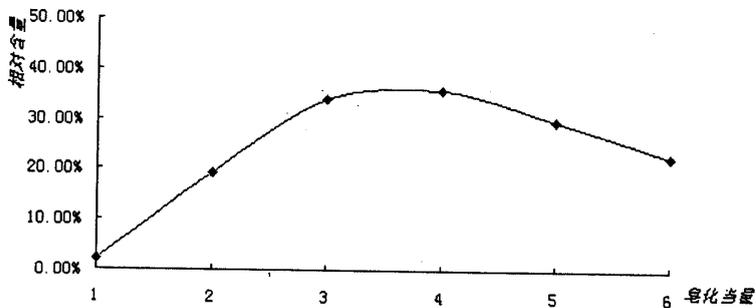


图 17 催化剂用量对 CLA 含量的影响

Figure 17 Effects of catalyzer volume on the CLA contain in product

从表 19 及图 17 中可以看出，产物中 CLA 含量先是随催化剂用量的增加而提高，当 CLA 含量达到最高值后，又随着催化剂用量的增加而降低。本实验以强碱 NaOH 为催化剂，当其用量为 1 个皂化当量时，虽然可使全部油脂皂化水解，却几乎没有产

生 CLA，这是因为只有 1 个皂化当量的 NaOH，其氢氧根负离子 ( $\text{OH}^-$ ) 都用于中和或皂化反应，没有多余的氢氧根负离子 ( $\text{OH}^-$ ) 对双键的碳原子进行亲核攻击而形成碳负离子，从而难以发生共轭化反应。当 NaOH 的用量增加时，先是发生皂化反应，然后  $\text{OH}^-$  对亚油酸双键的碳原子进行亲核攻击，使之成为碳负离子，然后由于热力学稳定性因素引起碳负离子的迁移，形成共轭化产物。不过，共轭化反应速度跟整个反应体系中的催化剂浓度有关。在一定范围内，催化剂的浓度越高，反应速度就越快，在一定时间内生成的 CLA 含量就越高。但是，NaOH 的用量太多，会使得整个反应体系太粘稠而处于非均相状态，并且 NaOH 的选择性降低，不利于共轭异构化反应的进行，导致 CLA 产率降低，产物中 CLA 的含量减小。因此，催化剂用量选择 4 个皂化当量为宜。

#### 4. 6. 4 优化条件下的验证试验结果

通过以上单因素试验，取红麻籽油 100g，溶剂（甘油）400ml，催化剂为 4 个皂化当量的 NaOH（约 57g），在  $\text{N}_2$  保护下，于  $190^\circ\text{C}$  下反应 4 h。如“3. 4. 6 (2)”处理后，取约 40mg 产物定容稀释 1000 倍，测定于 233nm 处的吸光度。结果见表 20。

表 20 优化工艺下的试验结果  
Table 20 Results of the best conditional experiments

样品量 $M$ (mg)	吸光度 $A$	浓度 $N$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	相对含量 (%)	产率 (%)
42.1	1.9734	15.74	37.39%	72.17%
41.7	1.9681	15.70	37.65%	72.67%
40.2	1.9233	15.34	38.16%	73.65%
41.1	1.8991	15.15	36.86%	71.14%
$\bar{X}$	--	--	37.52%	72.41%
标准差			0.47%	0.90%

表 20 中数据表明，在所取的优化工艺条件下，产物中 CLA 含量可达 37.52%，产率达到 72.41%。这显示了“金光 1 号”红麻籽油是制备共轭亚油酸的优异资源。

## 5 小结与讨论

### 5.1 难得的高亚油酸种质创新材料

金光与福红两系列红麻是福建农林大学培育的红麻新品种，种籽含油量比一般品种高，达到22.4~23.4%。尤其新型品种“金光1号”的含油量最高，为23.4%，而且种子产量是普通品种的2倍以上，是一份开发食用保健油低成本、高产出、高效益的宝贵资源。该品种的育成对开辟红麻综合利用新途径和提高红麻生产效益。增加麻农收入有重要的社会经济意义。可见“金光1号”红麻是油麻特用及综合利用的难得的优良品种。

### 5.2 新型食用保健油开发市场前景极具潜力

红麻籽油的各项感官指标和理化指标经质量检测部门检验结果均符合“食用植物油卫生标准”，不饱和脂肪酸含量高达80%，以油酸(C18:1)和亚油酸(C18:2)为主，其中油酸含量在24~32%之间，亚油酸含量在46~52%之间。可见，红麻籽油具有明显的食用和医疗保健价值，而且压榨的红麻油脂香味浓郁自然，口感上佳。作为优良食用保健油开发，市场前景极具潜力。

### 5.3 优化低耗高效的精炼工艺条件

红麻籽油精炼过程中，超碱量、碱炼温度对碱炼效果的影响达到了极显著水平，而水化加水量和碱液浓度对碱炼效果影响不显著。但是，碱炼温度与碱液浓度之间的相互作用却极显著。并且，碱液浓度为8%、超碱量为油重的0.3%、水化加水量为油重的3%、碱炼温度为60℃为最佳工艺条件。在该最佳工艺条件下，反应温度较低，能耗小，精炼效果好，回收率达91%。

### 5.4 尿素包合法富集红麻籽油亚油酸的工艺条件优化

尿素包合实验中，对亚油酸富集效果的影响最大的因素是尿素用量（尿素与混合脂肪酸质量比）；而溶剂乙醇的用量、尿素包合时的结晶时间和温度对亚油酸富集效果影响不大。因此，尿素包合法富集亚油酸的最佳工艺条件是： $M_{\text{脂肪酸}}:M_{\text{尿素}}:V_{\text{乙醇}}=1:2:8$ ，在0℃条件下结晶12h。该工艺条件下进行的验证试验结果表明，富集后亚油酸含量提高到83.7%，收率达到56.4%，基本符合富集效果。

### 5.5 红麻籽油碱异构化合成共轭亚油酸的制备工艺条件

利用富含亚油酸的红麻籽油，通过碱催化异构化，合成共轭亚油酸。对四个影响因素——反应时间、反应温度、溶剂用量及催化剂用量进行分析研究，确定该反应的工艺条件是： $V_{\text{溶剂量}} : M_{\text{油脂}} = 4 : 1$ ，4个皂化当量的强碱作为催化剂，在 $190^{\circ}\text{C}$ 下反应4 h。在该条件下安排验证试验，结果表明，产物中CLA含量可达37.52%，产率达到72.41%。显示了“金光1号”红麻籽油是制备共轭亚油酸的优异资源。但是本实验的产物中CLA的含量相对较低，需要在后续实验中进一步分离纯化。

### 5.6 红麻籽油副产品综合研发亟待开发

富含亚油酸活性物质的红麻籽油，具有天然滋润保湿、美白肌肤的特性，是研发新型有机美容护肤产品的宝贵材料；而且红麻油粕中粗蛋白含量在32.3~35.4%，是难得的高蛋白饲料添加剂，另外，红麻油粕经堆料发酵和分解，是良好的有机肥料，对提高园林作物品质和土壤改良十分有利，是一种新型的环境友好型有机肥料。

## 参考文献

1. 祁建民, 李维明, 吴为人等. 红麻种质资源创新的理论与实践. 中国麻作[J]. 1999, 21 (1): 43-44
2. 祁建民, 林荔辉, 林培青等. 优质高产红麻品种福红951的选育[J]. 福建农林大学学报, 2003, 32(1): 1-5
3. 李宗道. 麻作的理论与技术[M]. 上海, 上海科技出版社, 1980
4. 程舟, 鲛岛一彦, 陈家宽等. 日本的红麻研究、加工和利用[J]. 中国麻业. 2001, 23 (3): 16-24
5. Sellers , T. et al. Kenaf properties , processing and products. *Mississippi State University MS* , 1999
6. American Kenaf Society (AKS) . Proceedings of the 3rd Annual American Kenaf Society Conference[J] , *Corpus Christi* , 2000, 23 - 25 , 2000
7. Japan Kenaf Association (JKA) . Proceeding of the 2000 International Kenaf Symposium[J] , *Hiroshima* , 2000, Oct. 13- 14
8. 林荔辉, 祁建民, 方平平等. 红麻无刺新型品种金光1号的选育[J]. 中国麻业. 2004, 14(3): 157-161
9. 张伟敏, 钟耕, 王炜. 单不饱和脂肪酸营养及其生理功能研究概况[J]. 粮食与油脂. 2005, 3: 13-15
10. Chardigny J. M, et al. *Nutrition Research* . 1998, 18(10):1711-1721
11. 汤主光等. 现代药理学[M]. 北京, 中国医药科技出版社, 1996
12. Harry Lawson . *Food Oils and Fats :technology , utilization and nutrition* . 1995
13. P. E. Wainwright , H. -C. Xing L , Mutsaers , D. McCutcheon , and D. Kyle . Arachidonic Acid Offsets the Effects on Mouse Brain and Behavior of a Diet with a Low (n-6) : (n-3) Ratio and Very High Levels of Docosahexaenoic Acid[J] . *The Journal of Nutrition* . 1997, 27 (1) : 184-193
14. Stanley I. Rapoport, Francesca Bosetti. Do Lithium and Anti- convulsants Target the Brain Arachidonic Acid Cascade in Bipolar Disorder[J] . *Arch Gen Psychiatry* . 2000, 59:592-596
15. Levine L . Measurement of arachidonic acid metabolites by radio- immunoassay. Manual of Clinical Laboratory Immunology 3 Edition[J]. *Washington DC: American Society for Microbiology* .1986, 685-691
16. Levine L . Stimulated release of arachidonic acid from rat liver cells by celecoxib and indomethacin[J]. *Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids*. 2001, 65:31-35
17. Levine L . Nuclear receptor agonists stimulate release of arachidonic acid from rat liver cells[J]. *Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids*. 2002, 67:453-459
18. Siegel G, Sternfeld L, Gonzalez A, Schulz I, Schmid A: Arachidonic acid modulates the spatiotemporal characteristics of agonist-evoked  $-Ca^{2+}$  waves in mouse pancreatic acinar cells[J]. *Biol Chem*. 2001, 276:16986-16991
19. Surette ME, Fonteh AN, Bernatchez C, Chilton FH: Perturbations in the control of cellular arachidonic acid levels block cell growth and induce apoptosis in HL-60 cells[J]. *Carcinogenesis* .1999, 20:757-763
20. Engler MM, Schambelan M, Engler MB, Ball DL, Goodfriend TL. Effects of dietary

- gamma-linolenic acid on blood pressure and adrenal angiotensin receptors in hypertensive rats[J]. *Proc Soc Exp Biol Med.* 1998, 218(3):234-237
21. Frenoux JMR, Prost ED, Belleville JL, Prost JL. A polyunsaturated fatty acid diet lowers blood pressure and improves antioxidant status in spontaneously hypertensive rats[J]. *Nutr.* 2001, 131(1):39-45
  22. Fan YY, Chapkin RS. Importance of dietary gamma-linolenic acid in human health and nutrition[J]. *Nutr.* 1998, 128(9): 1411-1414
  23. Barre DE. Potential of evening primrose, borage, black currant, and fungal oils in human health[J]. *Ann Nutr Metab.* 2001, 45(2):47-57
  24. Baumgaertel A. Alternative and controversial treatments for attention deficit /hyperactivity disorder[J]. *Pediatr Clin of North Am.* 1999, 46(5):977-992
  25. Belch JJ, Hill A. Evening primrose oil and borage oil in rheumatologic conditions[J]. *Clin Nutr.* 2000, 71(1 Suppl):352S-356S
  26. Bendich A. The potential for dietary supplements to reduce premenstrual syndrome (PMS) symptoms[J]. *Am Coll Nutr.* 2000, 19(1):3-12.
  27. Joint Committee of International Union of Nutritional Sciences and IUPAC Commission on Food . Lexicon of Lipid Nutrition[J]. *Pure and Applied Chemistry* 2001, 73(4): 685-744
  28. Domenico Bergeroa, Nicoletta Miragliab, Mimmo Polidorib, Marisa Ziinoc, Daniele Gagliaroid . Blood serum and skin fatty acid levels in horses and the use of dietary polyunsaturated fatty acids[J]. *Anim. Res.* 2002, 51:157 - 163
  29. Attar-Bashi, D Li, AJ Sinclair Is there a relationship between  $\alpha$  - linolenic acid and prostate cancer[J]. *Proceedings of the Nutrition Society of Australia* 2002, 26:292
  30. Giovannucci E, Rimm EB, Colditz GA, Stampfer MJ, AscherioA, Chute CC, Willett WC. A prospective study of dietary fat and risk of prostate cancer[J]. *Natl. Cancer Inst.* 1993, 85: 1571 - 1579
  31. Gann PH, Hennekens CH, Sacks FM, Grodstein F, Giovannucci EL, Stampfer M. Prospective Study of plasma fatty acids and risk of prostate cancer[J]. 1994, 86: 281 - 286
  32. Schuurman AG, van den Brandt PA, Dorant E, Brants HA, Goldbohm RA. Association of energy and fat intake with prostate carcinoma risk: results from The Netherlands Cohort Study[J]. *Cancer.* 1999, 86:19-27
  33. Freeman V, Meydani M, Yong S, Pyle J, Flanigan R, Waters B, Wojcik E. Prostatic levels of fatty acids and the histopathology of localized prostate cancer[J] . *The Journal of Urology.* 2000, 164:68 - 72
  34. Lee R. S, Karel M. Omega-3 Fatty Acids in Health and Disease[J] . *Marcel Dekker Inc,* 1999
  35. 杨天奎, 张根旺. 论  $\alpha$  - 亚麻酸的必需性[J]. *郑州粮食学院学报*, 1995, 16 (4): 38-43
  36. Umberto Bracco, Richard J, Deckelbaum. Polyunsature Fatty Acids in Human Nutrition[M]. 1992
  37. Vognild E, Elvevoll EO, Brox J, et al. Effects of dietary marine oils and olive oil on fatty acid composition, platelet membrane fluidity, platelet responses, and serum lipids in healthy humans[J]. *Lipids* 1998, 33:427-36
  38. Kirimlioglu V, Kirimlioglu H, Yilmaz S, Ozgor D, Coban S, Karadag N, Yologlu S.

- Effect of fish oil, olive oil, and vitamin e on liver pathology, cell proliferation, and antioxidant defense system in rats subjected to partial hepatectomy[J]. *Transplant Proc.* 2006, 38 (2):564-7.
39. Tomioka K, Kakibuchi N, Murakami Y, Kawakami T, Takaguchi K, Kita K, Okita M. Effects of eicosapentaenoic acid supplementation in the treatment of chronic hepatitis C patients[J]. *Nutr Sci Vitaminol (Tokyo)*. 2005, 51(6):419-25.
  40. Salonen JT, Seppanen K, Nyyssonen K, et al. Intake of mercury from fish, lipid peroxidation, and the risk of myocardial infarction and coronary, cardiovascular, and any death in eastern Finnish men[J]. *Circulation* 1995, 91:645-55.
  41. Akedo I, Ishikawa H, Nakamura T, et al. Three cases with familial adenomatous polyposis diagnosed as having malignant lesions in the course of a long-term trial using docosa-hexanoic acid (DHA)-concentrated fish oil capsules[J]. *Clin Oncol.* 1998, 28:762-5
  42. Danno K, Sugie N. Combination therapy with low-dose etretinate and eicosapentaenoic acid for psoriasis vulgaris[J]. *Dermatol.* 1998, 25:703-5.
  43. Gans RO, Bilo HJ, Weersink EG, et al. Fish oil supplementation in patients with stable claudication[J]. *Surg.* 1990, 160:490-5.
  44. Campan P, Planchand PO, Duran D. Pilot study on n-3 polyunsaturated fatty acids in the treatment of human experimental gingivitis[J]. *Clin Periodontol.* 1997, 24:907-13.
  45. Prisco D, Paniccia R, Bandinelli B, et al. Effect of medium-term supplementation with a moderate dose of n-3 polyunsaturated fatty acids on blood pressure in mild hypertensive patients[J]. *Thromb Res.* 1998, 1:105-12.
  46. Singh RB, Niaz MA, Sharma JP, et al. Randomized, double-blind, placebo-controlled trial of fish oil and mustard oil in patients with suspected acute myocardial infarction: the Indian experiment of infarct survival-4[J]. *Cardiovasc Drugs Ther.* 1997, 11:485-91.
  47. Sagar PS, Das UN, Koratkar R, et al. Cytotoxic action of cis-unsaturated fatty acids on human cervical carcinoma (HeLa) cells: relationship to free radicals and lipid peroxidation and its modulation by calmodulin antagonists[J]. *Cancer Lett.* 1992, 63:189-98
  48. 吴时敏. 功能性油脂[M]. 北京, 中国轻工业出版社, 2001
  49. Yurawecz, M. P., M. M. Mossoba, J. K. G. Kramer, et. al. (Eds). *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*[J], *AOCS Press.* 1999
  50. Chin, S. F., W. Liu, J. M. Storkson, et. al. *Food Comp. Anal.* 5: 185, 1992
  51. Steinhart, C. Conjugated Linoleic Acid The Good News about Animal Fat[J]. *Chem. Educ.* 73:A302; 1996
  52. Lin XB, Loo JJ, Herbein JH. Trans10, cis12-18 : 2 is a more potent inhibitor of de novo fatty acid synthesis and desaturation than cis9, trans11-18 : 2 in the mammary gland of lactating mice[J]. *J. Nutr.* 2004, 134(6):1362 - 1368
  53. Dauchy RT, Dauchy EM, Sauer LA, Blask DE, Davidson LK, Krause JA, Lynch DT. Differential inhibition of fatty acid transport in tissue-isolated steroid receptor negative human breast cancer xenografts perfused in situ with isomers of conjugated linoleic acid[J]. *Cancer Lett.* 2004, 209(1):7 - 15

54. Thuillier P, Anchiraico GJ, Nickel KP, Maldve RE, Gimenez-Conti I, Muga SJ, Liu KL, Fischer SM, Belury MA. Activators of peroxisome proliferator activated receptor alpha partially inhibit mouse skin tumor promotion[J]. *Mol. Carcinogen*. 2000, 29(3):134 - 142
55. Ha YL, Storkson J, Pariza MW. Inhibition of benzo(a)pyrene-induced mouse forestomach neoplasia by conjugated dienoic derivatives of linoleic acid[J]. *Cancer Res*. 1990, 50:1097-1101
56. Nichenametla SN, South EH, Exon JH. Interaction of conjugated linoleic acid, sphingomyelin, and butyrate on formation of colonic aberrant crypt foci and immune functions in rats[J]. *J. Toxicol. Environ. Health A*. 2004, 67(6):469 - 481
57. Josyula S, He Y H, Ruch R J et al. Inhibition of CAN adduct formation of PhIP in female F344 rats by dietary conjugated linoleic acid[J]. *Nutr Cancer*, 1998, 32(3):132-138
58. Durgam V R, Fernandes G . The growth inhibitory effect of conjugated linoleic acid on MCF-7 cells is related to estrogen response system [J]. *Cancer Lett*. 1997, 116(2):121-130
59. Cunningham D C, Harrison L Y, Shultz T D. Proliferative responses of normal human mammary and MCF-7 breast cancer cells to linoleic acid and eicosanoid synthesis inhibitors in culture[J]. *Anti-cancer Res*. 1997, 17(1A):197-203
60. 陈丙卿, 薛英本, 丰维加, 郑玉梅, 刘瑞海. 共轭亚油酸对B16-MB细胞系粘附和运动能力的影响[J]. *卫生毒理学杂志*. 2001(1):21-27
61. Lee, N.K., D. Kritchevsky, and M.W. Pariza. *Atherosclerosis* .1994, 108: 19
62. Navarro V, Zabala A, Macarulla MT, Fernandez-Quintela A, Rodriguez VM, Simon E, Portillo MP. Effects of conjugated linoleic acid on body fat accumulation and serum lipids in hamsters fed an atherogenic diet [J]. *Physiol. Biochem* .2003, 59(3): 193 - 199
63. Nicolosi RJ, Wilson TA, Rogers EJ, and Kritchevsky D. Effects of fatty acids (8:0, 14:0, cis-18:1, trans-18:1) on plasma lipoproteins, early atherogenic potential, and LDL oxidative properties in the hamster[J]. *Lipid Res* . 1998, 39:1972 - 1980
64. Yang MD, Pariza MW, Cook ME. Dietary conjugated linoleic acid protects against end stage disease of systemic lupus erythematosus in the NZB/W F1 mouse[J]. *Immunopharmacol. Immunotoxicol* . 2000, 22:433 - 449
65. Cook ME, DeVoney D, Drake B, Pariza MW, Whigham L, Yang M. Dietary control of immune-induced cachexia: Conjugated linoleic acid and immunity[J]. *In Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*. 1999, 1: 226 - 237
66. Hayek MG, Han SN, Wu DY, Watkins BA, Meydani M, Dorsey JL, Smith DE, and Meydani SN. Dietary conjugated linoleic acid influences the immune response of young and old C57BL/6NCr1BR mice[J]. *Nutr*. 1999, 129:32 - 38
67. Sugano M, Yamasaki M, Yamada K, Huang YS. Effect of conjugated linoleic acid on polyunsaturated fatty acid metabolism and immune function[J]. *In Advances in Conjugated Linoleic Acid Research* .1999, 1:327 - 339
68. Houseknecht, K. L., J. P. Vanden Heuvel, S. Y. Moya-Camarena, et. al. *Biochem. Biophys. Res. Commun*. 1998, 244: 678-679
69. 石红旗, 缪锦来, 姜伟, 等. 共轭亚油酸对肥胖模型大鼠减肥作用的研究[J]. *中国海洋药物*

- 杂志, 2003, 6 : 23~25
70. 高凡, 顾光, 马宁等. 共轭亚油酸减肥作用的人体试食试验研究[J]. 上海预防医学杂志. 2004, 16(9): 421-423
  71. Li Y, Seifert MF, Ney DM, Grahn M, Grant AL, Allen KGD, and Watkins BA. Dietary conjugated linoleic acids alter serum IGF-I and IGF-binding protein concentrations and reduce bone formation in rats fed (n-6) or (n-3) fatty acids[J]. *Bone Mineral Res.* 1999, 14:1153 - 1162
  72. Wiegand B R , Parrish F C , Swan J E , et al . Conjugated linoleic acid improves feed efficiency , decreases subcutaneous fat , and improves certain aspects of meat quality in stress2genotype pigs[J] . *J Anim Sci* . 2001(79) : 2187-2195
  73. Dunshea F R , Ostrowska E , Luxford B , et al . Dietary conjugated linoleic acid can decrease backfat in pigs housed under commercial conditions[J] . *Asian-Aus J Anim Sci* . 2002(15) : 1011-1017
  74. Lee J I , Choi C S , Park J D , et al . Effect of dietary conjugated linoleic acid on pork quality[J] . *J Anim Sci Technol* . 2001, 33(43):735-746
  75. Scimeca JA. Toxicological evaluation of dietary conjugated linoleic acid in male Fischer 344 rats[J]. *Food and Chemical Toxicology.* 1998, 36: 391—395
  76. Berven G, Bye A, Hals O, et al. Safety of conjugated linoleic acid(CLA) in overweight or obese human volunteers [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 2000, 102(7): 455—462
  77. 凌利, 章达礼, 徐焱等. 共轭亚油酸食品安全性毒理学试验研究[J]. 粮油食品科技, 2003, 11 (4) : 4~7
  78. Chin, S.F.; Liu, W.; Storkson, J.M.; Ha, Y.L.; Pariza, M.W. Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anti-carcinogens[J]. *Food Comp. Anal.* 1992, 5:185-197
  79. Lin, H., T.D. Boylston, et. al. *J. Dairy Sci.* 1995, 78: 2358
  80. Salminen, I., M. Mutanen, et. al. *J. Nutr. Biochem.* 1998, 9: 93
  81. Conjugated linoleic acid compositions and methods of making same United States Patent , Patent No. :US 09132593, 1998. 8. 11
  82. Method for commercial preparation of conjugated linoleic acid from by-products of vegetable oil refining , United States Patent , Patent No. : US 6414171B1 , 2002. 7. 2
  83. Berdeaux O, Christie W.W, Gunstone F.D. et al. Large-scale Synthesis of Methyl Cis-9, Trans-11-Octadecadienpate from Methyl Ricinoleate[J]. *Journal of American Oil Chemistry Society* , 1997, 74(8):1011-1015
  84. Eyssen et al. Biotransformation of Linoleic Acid and Bile Acids by Eubacterium Lentume[J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 1984, 47:39-43
  85. Tung Y. Lin, Chin Wen Lin, Chien Hsing Lee. Conjugated linoleic acid concentration as affected by lactic cultures and added linoleic acid [J]. *Food Chemistry*, 1999, 67:1-5
  86. 邵群, 边际, 马丽等. 乳酸菌发酵产生共轭亚油酸条件的研究[J]. 山东师范大学学报. 2001, 16(4): 443-446
  87. 曹莹, 杨林, 陈振宇, 杨小丽. 共轭亚油酸的合成、分析与氧化稳定性[J]. 化学通报. 2004, 4: 257-265

88. 周艳, 张兰威. 共轭亚油酸的检测方法[J]. 食品研究与开发. 2004, 25 (2): 122-123
89. 梁慧珍, 赵树欣, 鞠红珍, 程丽娟, 曹井国. 共轭亚油酸的微生物转化及检测方法[J]. 粮油加工与食品机械. 2004, 8: 42-44
90. 刘晓华, 曹郁生, 陈燕. 共轭亚油酸分析方法的研究进展[J]. 中国油脂. 2004, 29(7): 48-51
91. 刘玉兰等. 植物油脂生产与综合利用[M]. 北京, 化学工业出版社, 1999
92. 陈洁. 油脂化学[M]. 北京, 化学工业出版社, 2004
93. 胡小泓, 潘成杰, 王超等. 葵花油中不包含脂肪酸的富集工艺研究[J]. 西部粮油科技. 2001, 26(2): 16-18
94. 张亚刚, 吾满江·艾力等. 共轭亚油酸几何异构体的形成机制[J]. 新疆大学学报(自然科学版). 2003, 20(4): 386-389
95. 中国科学院植物研究所植物化学研究室油脂组编. 中国油脂植物手册[M]. 北京, 科学出版社, 1974

## 致 谢

本文是在导师祁建民研究员的悉心指导下完成的，导师严谨的治学态度、科学的创新精神和勤奋的创业精神，以及三年来给予我工作上、学习和生活上的关心和鼓励，令我终生受益，在此谨向我的导师致以最崇高的敬意和诚挚的感谢。

特别感谢校生化与分子生物学中心实验室甘纯矾研究员和省粮油科学技术研究所唐健玲高工给予的技术指导和帮助。在实验过程中，还得到长者林关霖、方平平副教授、兰涛博士、林荔辉副教授、叶舟教授、魏道智副教授、师姐陶爱芬、师兄王涛和孙志强等的关怀、指导和帮助，特此致谢。感谢昆虫生态实验室梁小虾同学提供气相色谱方面的指导和帮助，感谢同窗王小飞、梁景霞、徐建堂、刘中华、郑鹭、张广庆、姜海青、张晓琛、马洪博等帮助完成红麻的种植和种籽的采收。

感谢遗传实验室和公共实验室的老师们、同学们在学习与生活上的支持及帮助。感谢支持本研究的老师、朋友、亲人们和三年来朝夕相处的同学，感谢所有关心和帮助过我的人，正是你们的无私和友爱使得论文得以如期完成。

祝你们永远幸福！