

原创性声明

本人郑重声明：本人所呈交的学位论文，是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。学位论文中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：张建新 日期：2007.5.28

关于学位论文使用授权的声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属兰州大学。本人完全了解兰州大学有关保存、使用学位论文的规定，同意学校保存或向国家有关部门或机构送交论文的纸质版和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权兰州大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本学位论文。本人离校后发表、使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为兰州大学。

保密论文在解密后应遵守此规定。

论文作者签名：张建新 导师签名：苏中 日期：2007.5.28

中文摘要

在世界矿物资源的消耗量越来越大,全球环境问题日益严重的今天,人们努力寻找替代资源的时候,生物质能越来越受到世界的关注,生物柴油(Biodiesel)是生物质能的一种形式,是通过甘油酯的酯交换或脂肪酸的酯化反应制备出的脂肪酸甲酯。其燃烧和流动性能都和普通柴油相似,可以和柴油混合使用。生物柴油是可再生资源,可生物降解,无毒,闪点比普通柴油高,润滑性能优良,可延长发动机的使用寿命。可以说,生物柴油是环境友好的燃料。本文以播娘蒿籽油为原料,通过酯交换反应制备出了脂肪酸甲酯,然后将通过冷冻处理后的脂肪酸甲酯和生物柴油相比较,发现其性能基本达到了欧盟关于生物柴油标准。

α -亚麻酸是 ω -3 系列的多烯酸,具有很强的生理活性,能用于防治心肌梗塞、冠心病、脉管炎、脑动脉硬化、老年痴呆症等多种疾病,可以降低心血管疾病的发病率,是人及动物生长发育所必需的物质。播娘蒿籽油中含有丰富的 α -亚麻酸(42.75%),本文以播娘蒿籽油为原料,通过皂化反应制备出了混合脂肪酸,然后通过冷冻结晶和尿素包合法分离得到的不饱和脂肪酸进行了微胶囊化实验,为下一步的药理实验奠定基础。

关键词: 生物柴油, 冷冻结晶法, 尿素包合法, α -亚麻酸

Abstract

The diesel fuel consumption has been increasing steadily over the last few decades and looks set to continue into the future. But environmental concerns are driving industry to develop viable alternative fuels from renewable resources. An alternative diesel fuel must be technically feasible, economically competitive, environmentally acceptable, and readily available. Biodiesel is a nonpetroleum-based fuel that consists of alkyl esters derived from either the transesterification of triglycerides (TGs) or the esterification of free fatty acids (FFAs) with low molecular weight alcohols. The flow and combustion properties of biodiesel are similar to petroleum-based diesel and, thus, can be used either as a substitute for diesel fuel or more commonly in fuel blends. Biodiesel is made from renewable resources, is biodegradable and nontoxic, and has a higher flash point than normal diesel. In addition, biodiesel increases lubricity, which prolongs engine life and reduces the frequency of engine part replacement. Another significant advantage of biodiesel is its low emission profile and its oxygen content of 10-11%. Biodiesel is called the environmentally friendly biofuel since it provides a means to recycle carbon dioxide. This paper was to produce fatty acid alkyl esters from the transesterification of *Descurainia Sophia* oil. Then the sample of fatty acid alkyl esters was operated by freezing crystallization, and the resulting sample had better properties than biodiesel of European Standard (EN 14214).

ALA is an omega-3 fatty acid and has been reported to be useful in prevention and treatment of coronary artery disease, hypertension, and type 2 diabetes. ALA is the precursor fatty acid for the synthesis of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid which are associated with control of cardiovascular diseases. ALA reduces the risk of cardiovascular disease by lowering serum triglycerides and reducing the development of thrombosis and arteriosclerosis. There are rich α -linolenic acid in the *Descurainia Sophia* oil (42.75%). This paper was to produce fatty acids from the

saponification of *Descurainia Sophia* oil. Then the sample of fatty acid was worked by freezing crystallization and urea inclusion, the resulting sample of α -linolenic acid was microencapsulated, which was beneficial to pharmacological experiments.

Key: biodiesel, freezing crystallization, urea inclusion, α -linolenic acid

目 录

□	声明	1
□	中文摘要	2
□	英文摘要	3
□	第一章文献综述	4
□	第二章实验部分	5
□	实验试剂及仪器:	6
□	第 1 节关于播娘蒿	7
□	2.1.1 播娘蒿的分类及特征	8
□	2.1.2 播娘蒿籽油的物化性质	9
□	第 2 节脂肪酸甲酯的制备	10
□	2.2.1 生物柴油的性质	11
□	2.2.2 酯交换反应影响因素	12
□	2.2.3 脂肪酸甲酯的预处理	13
□	2.2.4 脂肪酸甲酯成分分析	14
□	2.2.5 脂肪酸甲酯的物理参数评价	15
□	2.2.6 脂肪酸甲酯的转化率	16
□	第 3 节亚麻酸的分离与纯化	17
□	2.3.1 冷冻结晶法原理	18
□	2.3.2 尿素包合法基本原理	19
□	2.3.3 实验步骤	20
□	2.3.4 脂肪酸的甲酯化及气相色谱质谱连用分析条件	21
□	2.3.5 产物的表征: 红外谱图和 XRD 图	22
□	2.3.6 结果与讨论	23
□	第 4 节亚麻酸的微胶囊化	24
□	2.4.1 环糊精简介	25
□	2.4.2 微胶囊方法	26
□	2.4.3 包络物的表征	27
□	参考文献:	28
□	第三章结论	29
□	附录	30
□	致谢	31

第一章 文献综述

第 1 节 国内外生物柴油的研究现状

世界矿物能源的消费量越来越大，而全球矿物能源储量却十分有限。20 世纪 70 年代“石油危机”以后，人们开始研究煤的气化和液化。然而复杂的技术和巨大的投资，制约了气化煤和液化煤的广泛使用。生物质能、太阳能和其他可再生能源将替代石油和煤炭，逐渐成为世界能源的主角。

生物柴油（Biodiesel）是生物质能的一种形式。生物柴油的主要成分是脂肪酸甲酯，是一种以植物油和动物脂肪为主要原料生产的、性质与普通柴油非常相似的燃油。生物柴油是一种兼具绿色环保和可再生性质的重要新兴替代能源。生物柴油的原料为农业资源且为可再生资源，很大程度地减少石油供应风险，再欧美国已经广泛使用，并大力推广[1]。

1.1.1 生物柴油的主要特性：

生物柴油是清洁的可再生能源，它以大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实等油料以及动物油脂、废餐饮油等为原料制成的液体燃料，是优质的石油柴油代用品。生物柴油是典型“绿色能源”，大力发展生物柴油对经济可持续发展，推进能源替代，减轻环境压力，控制城市大气污染具有重要的战略意义。

众所周知，柴油分子是由 15 个左右的碳链组成的，研究发现植物油分子则一般由 14-18 个碳链组成，与柴油分子中碳数相近。因此生物柴油就是一种用油菜籽等可再生植物油加工制取的新型燃料。按化学成分分析，生物柴油燃料是一种高脂酸甲酯，它是通过以不饱和油酸 C18 为主要成分的甘油酯分解而获得的。与常规柴油相比，生物柴油具有下述无法比拟的性能[2]：

- 1、具有优良的环保特性。主要表现在由于生物柴油中硫含量低，使得二氧化硫和硫化物的排放低，可减少约 30%（有催化剂时为 70%）；生物柴油中不含对环境会造成污染的芳香族烷烃，因而废气对人体损害低于柴油。由于生物柴油含

氧量高,使其燃烧时排烟少,一氧化碳的排放与柴油相比减少约 10%(有催化剂时为 95%);生物柴油的生物降解性高。

2、具有较好的低温发动机启动性能。

3、具有较好的润滑性能。

4、具有较好的安全性能。由于闪点高,生物柴油不属于危险品。

5、具有良好的燃烧性能。十六烷值高,使其燃烧性好于柴油,燃烧残留物呈微酸性,使催化剂和发动机机油的使用寿命加长。

6、具有可再生性能。作为可再生能源,与石油储量不同,其通过农业和生物科学家的努力,可供应量不会枯竭。

7、无须改动柴油机,可直接添加使用。可以降低油耗、提高动力性,并降低尾气污染。

生物柴油的优良性能使得采用生物柴油的发动机废气排放指标不仅满足目前的欧洲 II 号标准,甚至满足随后即将在欧洲颁布实施的更加严格的欧洲 III 号排放标准。而且由于生物柴油燃烧时排放的二氧化碳远低于该植物生长过程中所吸收的二氧化碳,从而改善由于二氧化碳的排放而导致的全球变暖这一有害于人类的重大环境问题。因而生物柴油是一种真正的绿色柴油。

1.1.2 生物柴油的生产方法:

目前生物柴油主要是用化学法生产[3, 4],即用动物和植物油脂与甲醇或乙醇等低碳醇在酸或者碱性催化剂进行转酯化反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯,再经洗涤干燥即得生物柴油。甲醇或乙醇在生产过程中可循环使用,生产设备与一般制油设备相同,生产过程中可产生 10%左右的副产品甘油[5, 6]。

目前使用生物柴油的主要问题是成本高。据统计,生物柴油制备成本的 75%是原料成本。因此采用廉价原料及提高转化从而降低成本是生物柴油能否实用化的关键。美国已开始通过基因工程方法研究高油含量的植物,日本采用工业废油和废煎炸油,欧洲是在不适合种植粮食的土地上种植富油脂的农作物。

但化学法合成生物柴油有以下缺点:工艺复杂,醇必须过量,后续工艺必须有相应的醇回收装置,能耗高;色泽深,由于脂肪中不饱和脂肪酸在高温下容易变质;酯化产物难于回收,成本高;生产过程有废碱液排放。

为解决上述问题,人们开始研究用生物酶法合成生物柴油[7],即用动物油脂和低碳醇通过脂肪酶进行转酯化反应,制备相应的脂肪酸甲酯及乙酯。酶法合成生物柴油具有条件温和、醇用量小、无污染排放等优点。但目前主要问题有:对甲醇及乙醇的转化率低,一般仅为 40%-60%。由于目前脂肪酶对长链脂肪醇的酯化或转酯化有效,而对短链脂肪醇(如甲醇或乙醇等)转化率低,而且短链醇对酶有一定毒性,酶的使用寿命短。副产物甘油和水难于回收,不但对产物形成抑制,而且甘油对固定化酶有毒性,使固定化酶使用寿命短。

“工程微藻”生产柴油,为柴油生产开辟了一条新的技术途径。美国国家可更新实验室(NREL)通过现代生物技术建成“工程微藻”,即硅藻类的一种“工程小环藻”。在实验室条件下可使“工程微藻”中脂质含量增加到 60%以上,户外生产也可增加到 40%以上。而一般自然状态下微藻的脂质含量为仅 5%-20%。“工程微藻”中脂质含量的提高主要由于乙酰辅酶 A 羧化酶(ACC)基因在微藻细胞中的高效表达,在控制脂质积累水平方面起到了重要作用。目前,正在研究选择合适的分子载体,使 ACC 基因在细菌、酵母和植物中充分表达,还进一步将修饰的 ACC 基因引入微藻中以获得更高效表达。利用“工程微藻”生产柴油具有重要经济意义和生态意义,其优越性在于:微藻生产能力高、用海水作为天然培养基可节约农业资源;比陆生植物单产油脂高出几十倍;生产的生物柴油不含硫,燃烧时不排放有毒害气体,排入环境中也可被微生物降解,不污染环境,发展富含油质的微藻或者“工程微藻”是生产生物柴油的一大趋势[8]。

1.1.3 国外生物柴油的发展状况:

生物柴油于 1988 年诞生,由德国聂尔公司发明,它是以菜籽油为原料,提炼而成的洁净燃油。生物柴油突出的环保性和可再生性,引起了世界发达国家,尤其是资源贫乏国家的高度重视[9]。西方国家为发展生物柴油,在行业规范和政策鼓励下采取了一系列积极措施。为了便于推广使用,美德意等国都制定了生物柴油技术标准,如美国权威机构 ASTM 相继在 1996 年和 2000 年发布标准,完善生物柴油的产业化条件,并且政府实行积极鼓励的方式,在生物柴油的价格上给予一定的补贴。如德国农民种植为生物柴油作原料的油菜籽可获得 1000 马克/公顷补贴,并对制造生物柴油予以免税。

欧洲和北美利用过剩的菜籽油和豆油为原料生产生物柴油获得推广应用[10]。与普通柴油相比,生物柴油更有利环保,使柴油车尾气中有毒有机物排放量仅为 1 / 10, 颗粒物为 20%, CO_2 和 CO 排放量仅为 10%。按照京都议定书, 欧盟 2008-2012 年间要减少排放 8%。就燃料对整个大气 CO_2 影响的生命循环分析看, 生物柴油排放的 CO_2 比矿物柴油要少约 50%。为此, 欧盟最近发布了两项新的指令以推进生物燃料在汽车燃料市场上的应用, 这将进一步推动欧洲生物柴油工业的发展[11]。与常规柴油相比, 生物柴油价格要贵一倍以上, 为此新指令要求欧盟各国降低生物柴油税率, 并对生物柴油在欧洲汽车燃料中的销售比例作出规定[12, 13]。

西方国家生物柴油产业发展迅速。近年来, 西方国家加大生物柴油商业化投资力度, 使生物柴油的投资规模增大, 开工项目增多。美国、加拿大、巴西、日本、澳大利亚、印度等国都在积极发展这项产业[14, 15, 16]。目前, 美国有 4 家生物柴油生产厂, 总能力为 30 万吨 / 年。1992 年美国能源署 (EPACT) 及环保署都提出用生物柴油作为燃料; 美国前总统克林顿于 1999 年签署了开发生物质能的法令, 其中生物柴油 B20 (在普通柴油中加入 20% 的生物柴油) 被列为重点发展的清洁能源之一, 采取免税政策。在欧洲, 生物柴油的生产也备受关注, 许多国家对生物柴油都实行了免税的政策。欧盟国家主要以油菜为原料, 2001 年生物柴油产量已超过 100 万吨。2000 年德国的生物柴油已达 45 万吨, 德国还于 2001 年月 11 日在海德地区投资 5000 万马克, 兴建年产 10 万吨的生物柴油装置, 并且制定了生物柴油的标准 DIN V52606。法国有 7 家生物柴油生产厂, 总能力为 40 万吨 / 年, 使用标准是在普通柴油中掺加 5% 生物柴油。意大利有 9 个生物柴油生产厂, 总能力 33 万吨 / 年。奥地利有 3 个生物柴油生产厂, 总能力 5.5 万吨 / 年, 税率为石油柴油的 4.6%。比利时有 2 个生物柴油生产厂, 总能力 24 万吨 / 年。日本生物柴油生产能力也达到 40 万吨 / 年[17, 18]。

1996 年, 大众汽车和奥迪汽车宣布, 其生产的所有型号的家用车引擎都可以使用生物柴油作为燃料。法国 CIRAD 集团在雷诺汽车上进行了生物柴油十万公里的燃烧试验, 证明了生物柴油可用于普通柴油发动机[19, 20]。

1.1.4 我国生物柴油的发展状况:

我国政府为解决能源节约、替代和绿色环保问题制定了一些政策和措施,早有一些学者和专家已致力于生物柴油的研究、倡导工作。我国生物柴油的研究与开发虽起步较晚,但发展速度很快,一部分科研成果已达到国际先进水平。研究内容涉及到油脂植物的分布、选择、培育、遗传改良及其加工工艺和设备。目前各方面的研究都取得了阶段性成果,这无疑将有助于我国生物柴油的进一步研究与开发。可以预计,在 2-3 年内,我国在该领域的研究将会有突破性进展并达到实用水平[21, 22, 23]。

著名学者闵恩泽院士在《绿色化学与化工》一书中首先明确提出发展清洁燃料生物柴油的课题。中国农业工程研究设计院的施德路先生也曾于 1985 年进行了生物柴油的试验工作;辽宁省能源研究所承担的中国——欧共体合作研究项目也涉及到生物柴油;中国科技大学、河南科学陆军化学所等单位也都对生物柴油作了不同程度的研究。

系统研究始于中国科学院的“八五”重点科研项目:“燃料油植物的研究与应用技术”,完成了金沙江流域燃料油植物资源的调查及栽培技术研究,建立了 30 公顷的小桐子栽培示范片。自 20 世纪 90 年代初开始,长沙市新技术研究所与湖南省林业科学院对能源植物和生物柴油进行了长达 10 年的合作研究,“八五”期间完成了光皮树油制取甲脂燃料油的工艺及其燃烧特性的研究;“九五”期间完成了国家重点科研攻关项目“植物油能源利用技术”。

1999-2002 年,湖南省林业科学院承担并主持了国家林业局引进国外先进林业技术(948 项目)——《能源树种绿玉树及其利用技术的引进》,从南非、美国和巴西引进了能源树种绿玉树(*Euphorbia tirucalli*)优良无性系;研制完成了绿玉树乳汁榨取设备;进行了绿玉树乳汁成份和燃料特性的研究;绿玉树乳汁催化裂解研究有阶段性成果。

但是,与国外相比,我国在发展生物柴油方面还有相当大的差距,长期徘徊在初级研究阶段,未能形成生物柴油的产业化:政府尚未针对生物柴油提出一套扶植、优惠和鼓励的政策办法,更没有制定生物柴油统一的标准和实施产业化发展战略。因此,我国进入了 WTO 之后,在如何面对经济高速发展和环境保护双重压力这种背景下,加快高效清洁的生物柴油产业化进程就显得更为迫切了。

1.1.5 我国生物柴油的产业化前景:

2003 年,受国民经济持续快速增长的拉动,中国石油市场需求增势强劲,石油产品需求总量增长幅度达到两位数,为 11.4%,比上年提高了 7.4 个百分点,这促进了石油进口量的大幅攀升,使我国成为石油消费和进口大国。石油市场资源供应出现紧缺,价格全面上涨。

我国是一个石油净进口国,石油储量又很有限,大量进口石油对我国的能源安全造成威胁。因此,提高油品质量对中国来说就更有现实意义。而生物柴油具有可再生、清洁和安全三大优势。专家认为,生物柴油对我国农业结构调整、能源安全和生态环境综合治理有十分重大的战略意义。目前,汽车柴油化已成为汽车工业的一个发展方向,据专家预测,到 2010 年,世界柴油需求量将从 38%增加到 45%,而柴油的供应量严重不足,这都为油菜制造生物柴油提供了广阔的发展空间。发展生物柴油产业还可促进中国农村和经济社会发展。如发展油料植物生产生物柴油,可以走出一条农林产品向工业品转化的富农强农之路,有利于调整农业结构,增加农民收入。

柴油的供需平衡问题也将是我国未来较长时间石油市场发展的焦点问题。近几年来,尽管炼化企业通过持续的技术改造,生产柴汽比不断提高,但仍不能满足消费柴汽比的要求。目前,生产柴汽比约为 1.8,而市场的消费柴汽比均在 2.0 以上,云南、广西、贵州等省区的消费柴汽比甚至在 2.5 以上。随着西部开发进程的加快,随着国民经济重大基础项目的相继启动,柴汽比的矛盾比以往更为突出。因此,开发生物柴油不仅与目前石化行业调整油品结构、提高柴汽比的方向相契合,而且意义深远。

目前我国生物柴油技术已取得重大成果:海南正和生物能源公司、四川古杉油脂化工公司和福建卓越新能源发展公司都已开发出拥有自主知识产权的技术,相继建成了规模超过万吨的生产厂,这标志着生物柴油这一高新技术产业已在中国大地上诞生。

发展生物柴油,我国有十分丰富的原料资源。我国幅员辽阔,地域跨度大,水热资源分布各异,能源植物资源种类丰富多样,主要的科有大戟科、樟科、桃金娘科、夹竹桃科、菊科、豆科、山茱萸科、大风子科和萝藦科等[24, 25, 26]。目前我国生物柴油的开发利用还处于发展初期,要从总体上降低生物柴油成本,

使其在我国能源结构转变中发挥更大的作用，只有向基地化和规模化方向发展，实行集约经营，形成产业化，才能走符合中国国情的生物柴油发展之路。随着改革开放的不断深入，在全球经济一体化的进程中，在中国加入 WTO 的大好形势下，中国的经济水平将进一步提高，对能源的需求会有增无减，只要把关于生物柴油的研究成果转化为生产力，形成产业化，则其在柴油引擎、柴油发电厂、空调设备和农村燃料等方面的应用是非常广阔的。

1.1.6 生物柴油势在必行：

由于石油供应越来越紧张，甲醇、乙醇来替代汽油燃烧，柴油车用菜籽油、葵花油等植物油做燃料可能在所难免。甲醇和乙醇取代汽油供发动机试用的技术已经进行 20 多年了，几乎是成熟的替代燃料。我相信各大汽车生产公司都准备好了甲醇或乙醇汽车的技术。然而植物油取代柴油的研究工作方兴未艾。澳大利亚，德国，意大利，美国已经制定了有关质量标准。柴油机植物油燃料主要成分是单烷基脂肪酸酯。要保证发动机能很好地“消化”植物油，必须对植物油进行加工，其中水分，游离脂肪酸，游离甘油和总甘油（包括游离甘油和单、双、三甘油酯化合物），残留醇 LLA4812-OH （影响闪点）等成分也需要控制，因为这些成分有可能使油品在储藏过程中变质，也会导致很多发动机工作问题，例如发动机中沉积物增加等。

作为生物柴油生产原料的植物油和动物脂肪通常都具有某种结构符号的脂肪酸甘油酯，即甘油三酸酯。对于不同的油料，其脂肪酸的碳氢链的长度和双键数目是不同的，如植物油一般是拥有 18 个碳原子和 2-3 个双键。这些油料通常未被直接用做燃料的主要原因是其主要成份脂肪酸甘油酯分子长链间的引力大，所以黏度比较高、挥发度低、低温流动性差，将其加工成生物柴油能够解决天然油料存在的这些问题[27]。

生物柴油的制备可采用物理法和化学法。直接混合法和微乳液法属于物理法，高温热裂解法和酯交换法属于化学法。使用物理法能够降低动植物油的粘度，但积炭及润滑油污染等问题难以解决；而高温裂解法的主要产品是生物汽油，生物柴油只是其副产品。相比之下，酯交换法[28]是一种更好的制备方法。

第 2 节 亚麻酸的生理作用及分离方法

α -亚麻酸, 学名 9,12,15-十八碳三烯酸 (cis9,12,15-octadecatrienoic acid), 为全顺式, 共轭立体构型, 分子式为 $C_{18}H_{30}O_2$ 。性状为淡黄色油状液体, 由于其高度的不饱和性, 在空气中不稳定, 尤其在高温条件下易发生氧化反应; 碱性条件下易发生双键位置及构型的异构化反应, 形成共轭多烯酸。 α -亚麻酸作为人体必需脂肪酸[29], 是体内各组织生物膜的结构材料, 也是合成人体一系列前列腺素的前体。正常人从食物中摄取 α -亚麻酸后, 经 $\Delta 6$ -脱氢酶、碳链延长酶等的作用, 生成一系列代谢产物, 其中最重要的是 EPA(全顺式-5,8,11,14,17-二十二碳五烯酸)和 DHA(全顺式-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸)。EPA 是体内三烯前列腺素(如 PGI_3 , TXA_3)前体, DHA 是大脑、视网膜等神经系统磷脂的主要成分当人体摄取过量饱和酸或出现其它代谢紊乱时, 体内的 $\Delta 6$ -脱氢酶受到抑制, 从而影响亚麻酸的转化, 导致各种疾病发生[30]。因此, 及时补充 α -亚麻酸对保证体内正常代谢具有重要意义。

1.2.1 药理作用

1.2.1.1 降血脂:

α -亚麻酸可以降低血液中胆固醇和甘油三酯含量。徐章华[31]报道, 给大鼠饲以富含 α -亚麻酸的苏子油, 大鼠血清中总胆固醇(TC)、甘油三酯(TG)、低密度脂蛋白(LDL-C)均显著低于猪油组($P < 0.05$), TG 值还低于基础饲料组($P < 0.05$), 而高密度脂蛋白与 TC 比值(HDL-CTC)则明显高于猪油组。

1.2.1.2 降血压:

人体内如摄取较高的饱和脂肪酸, 例如动物油脂, 则血压容易升高。如果人体内脂肪组织中增加 1% α -亚麻酸, 则平均动脉压下降 667Pa(5mmHg)[32]。苏子油可使伴有脑中风易发症自发性高血压(SHR-SP)大鼠平均生存时间延长 15%-17%, 收缩压下降 10%左右, 血小板凝集性显著降低[33]。

1.2.1.3 抑制过敏反应:

α -亚麻酸等 n-3 系不饱和脂肪酸可降低多核白细胞(PMNS)及肥大细胞膜磷脂中 AA 的含量,使过敏反应时 AA 释放量减少,从而降低 LT4 的生成;EPA 还有与 AA 竞争 5-脂氧化酶的作用[34]。苏子油对过敏反应的中间体 PAF(血小板凝集活化因子)有抑制作用[35]。

1.2.1.4 抗血栓:

苏子油具有抗血栓作用[36],其作用受实验中所依赖血小板凝集激活物(如 AA, ADP, 胶原和血栓烷等)浓度的影响。动物实验发现,只有当胶原蛋白的浓度较低时(7.5-10mg/L),苏子油与红花油(富含亚油酸)相比,血小板凝集作用才显著降低。Prithiva 等[37]认为,饮食中 α -亚麻酸与亚油酸的比率是影响 AA 转化为 TXA2 的主要因素,而与各自量的多少关系不大。

1.2.1.5 抗癌:

亚麻子油能抑制雌性 BALAC 鼠 410.4 乳腺癌的生长,抑制 PGE 的合成[38]。苏子油不仅能明显抑制化学致癌剂 7,12-dimethylbenz[A]anthracene(BMBA)或皮下移植瘤株所致乳腺癌的发生率,减少肿瘤的重量和体积,延长肿瘤出现的时间,而且能抑制腹水瘤在肺中的转移,对结肠癌、肾脏肿瘤等均有较明显的抑制作用[39]。近来,谢丽涛等[40]研究了亚麻酸、亚油酸、油酸及其硒化物对 BEL-7402 人工肝癌细胞的杀伤作用,发现亚麻酸硒化物作用最强,且具量效关系;其次是亚麻酸,150Lg/mL 的亚麻酸及其硒化物对肝癌细胞的 DNA 合成均有明显抑制作用($P < 0.01$),其中以硒化物亚麻酸抑制作用最强($P < 0.05 \sim 0.01$)。另外还对比了亚麻酸、亚油酸、油酸对肝癌细胞甲胎蛋白 AFP 分泌作用的影响,其中亚麻酸能明显抑制其分泌,作者认为其抑制作用与分子中双键有关[41]。

1.2.1.6 对视觉功能和学习行为活动的促进作用:

周丹等[42]研究,给予幼龄小鼠灌胃不同剂量的紫苏子油,连续 15d,可减少小鼠跳台错误次数,明显提高小鼠水迷路测验的正确百分率,并能促进小鼠脑内核酸及蛋白质的合成,调节小鼠脑内单胺神经递质水平。

1.2.2 提取和分离:

α -亚麻酸的传统提取方法为冷榨法和溶剂法。上述方法提取的产物均为多

种不饱和脂肪酸的混和物, 要想得到纯的 α -亚麻酸, 还需进一步分离, 目前报道常用的方法有:

1.2.2.1 分子蒸馏法:

其特征是蒸发面与冷凝面之间的距离小于被分离物料分子的平均自由程, 它是根据被分离物系各组分的分子量不同, 分子平均自由程的差别, 使液体在远低于其沸点温度下进行分离的精细分离方法。

碳数越多脂肪酸的沸点越高, 碳数越低脂肪酸的沸点越低。分子蒸馏法中利用这一性质, 通过调整汽化温度可将一些碳链比所需脂肪酸(α -亚麻酸)短的或长的分子除去。分子蒸馏是绝对大气压在 $1.33 \times 10^{-3} \text{kPa} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{kPa}$ 的高真空条件下进行的, 分子运动在高真空下可以克服其相互间的引力, 因而分子的挥发极其自由, 汽化温度大大降低, 因此分离操作可以在较低温度下进行分离, 减少了 α -亚麻酸等热敏性物质的热分解, 提高产品的品质及收率。此法的缺点是难于将碳数及沸点与 α -亚麻酸相当或相近的脂肪酸分开。

1.2.2.2 尿素包合法:

该法分离混合脂肪酸酯, 主要是基于脂肪酸的不饱和程度和碳链长度不同的特点而进行的。当尿素溶解于甲醇的有机溶剂中, 遇到直链脂肪酸、酯、醇等有机物时, 尿素分子之间通过强大的氢键在有机物分子周围形成宽大的六方晶系, 即尿素包合物, 尿素包合物都是呈或长或短、或粗或细的晶体, 饱和脂肪酸易与尿素形成稳定的尿素包合物, 低不饱和脂肪酸的尿素包合物一般是短而粗的晶体, 而且很不稳定, 因此, 利用这一性质可将多烯酸与直链饱和脂肪酸及它们的一、二烯酸分开。朱丹等[43]利用此法将苏子油中 α -亚麻酸的含量提高到 89.3%。是目前较为普遍的方法。

尿素包合法工艺比较成熟, 所需设备相对简单操作也不复杂, 易于推广和应用。缺点是不能将碳链长度不同而饱和度相同或相近的脂肪酸分开。

1.2.2.3 柱色谱法:

是一种在实验中和商业上用于生产高含量 ω -3 产品的有效方法。采用逆流分配高效液相色谱柱, 利用 α -亚麻酸与饱和脂肪酸、低不饱和脂肪酸的极性不同, 在两相间分配系数的差异进行分离, 所得产品含量很高。对于 α -亚麻酸,

采用的是反相液相色谱,它适用于分离非极性到中等极性的化合物,固定相为非极性,流动相为极性,在色谱分析之前样品要进行甲酯化,使其出峰及分离效果明显。

1.2.2.4 银离子络合法:

是根据脂肪酸双键数目不同来分离,基于银离子与碳碳双键形成极性络合物双键越多。络合作用越强,这种方法在对鱼油中 EPA 和 DHA 的分离上得到广泛的应用。系将硅胶加入浓硝酸银溶液中处理,由于吸附在硅胶上的银离子与不饱和键之间发生了电子转移形成 P 络合物,使饱和度不同的化合物得以分离。此法分离效果好,但产量小,成本高,难于进行大规模生产。刘冬等[44]报道,用此法得到 α -亚麻酸甲酯,纯度可达 97%。

1.2.2.5 超临界流体萃取法:

其原理是通过调节温度和压力使原料各组分在超临界流体中的溶解度发生大幅度变化而达到分离的目的。辉国钧等[45]采用 CO_2 超临界萃取法,对苏子油进行了提取,所得油脂质量好, α -亚麻酸含量高,萃取时间短。现广泛应用的超临界流体为 CO_2 ,其本身是惰性气体,化学性质稳定,操作温度在 100°C 以下,因此,可以大大降低 α -亚麻酸的氧化和高温分解作用。 CO_2 无污染、价格低廉、资源充足,因而这一方法具有许多优越性,但它与分子蒸馏法一样,很难将分子量与 α -亚麻酸相近的脂肪酸以及它们的一烯、二烯酸分开,且对设备要求比较高,因此也有一定的局限性。

可以看出,以上分离 α -亚麻酸的方法各有其优点和缺点,采用单一的方法都不能得到高浓度、较纯净的 α -亚麻酸,但有的方法如分子真空蒸馏法与尿素包合法,它们具有互补性,可考虑结合使用实际上,为了获得高纯度的脂肪酸,常常是在考虑成本的基础上取长补短,利用各方法的优点,将各种方法有机的结合起来。

参考文献

- [1] Boocock D GB , Konar S K, Mao V , *et al* . Fast formation of high – purity methy ester from vegetable oils[J] . **J. Am. Oil Chem.Soc.** ,1998 , 75 (9) :1167 ~ 1172.
- [2]M P Dorado. Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil [J] . **Fuel** , 2003 ,82 :1311 ~ 1315.
- [3] 韦公远. 用米糠油制取生物柴油[J]. 西部粮油科技, 2001, 26(1) :51~ 52.
- [4] 盛梅, 郭登峰, 张大华. 大豆油制备生物柴油的研究[J] . 中国油脂,2002 ,27 (1) :70 ~72.
- [5] R Alcantara , J Amores. Catalytic production of biodiesel from soy - beanoil , used frying oil and tallow[J] . **Biomass and Bioenergy**,2000 , 18 :515 ~527.
- [6] 郭国英, 林西平, 巫淼鑫等. 棉籽油甲酯化联产生物柴油和甘油[J]. 中国油脂, 2003 ,28(4) :70 ~73.
- [7]韩德奇. 生物柴油的现状与发展前景[J]. 石油化工技术经济, 2002 , 18(4) :34 ~ 36.
- [8] Shieh. Optimization of lipase - catalyzed biodiesel by response surface methodology[J] . **Bioresoutce Technology** ,2003 ,88 :103 ~ 106.
- [9] Mamoru. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobileized lipase [J] . **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic** ,2001 ,16 :53 ~58.
- [10] Kazuhiro Bana , Masaru Kaiedab. Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizeing *phizopus oryzae* cells immobileized within biomass support particles[J] . **Biochemical Engineering Journal** , 2001 ,8 :39 ~43.
- [11] 燕林. 国外开始规模生产生物柴油[J]. 炼油设计, 1999 ,29(6): 16
- [12] 朱行. 植物油制成生物柴油[J]. 粮食与油脂, 2001 ,(5):50
- [13] Chum L H , *et al*.巨大的能源丰收[J]. 刘增义译. 能源, 1995 ,10 (6):24~26

- [14] Korbitz W. Biodiesel production in Europe and North America ,
An encouraging prospect . *Renewable Energy* , 1999 ,16 : 1078~1083
- [15]冀星, 烯小林. 生物柴油技术进展与产业前景. *中国工程科学*, 2002 ,4
(9) :86~93
- [16]谭天伟, 王芳, 邓利. 生物柴油的生产和应用. [J] *现代化工*, 2002 ,22 (2) :4~6
- [17]朱建良, 张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势. *化工时
刊*, 2004 ,11 (1) :23~27
- [18]秦洪万. [J] . *中国油脂*, 2001 , 26 (2) : 67~68
- [19] Korbitz W. [J] . *Renewable Energy* , 1999 , 16 (1~4) :
1078~1083
- [20] Srivastava A , Prasad R. [J] . *Renewable and Sustainable Energy
Reviews* , 2000 , 4 (2) : 111~133
- [21] 柏杰. 发展生物柴油大有所为[J] .*中国科技业*,2002 ,9(195) :64
- [22] 谭天伟. 生物柴油产业化指日可待[J]. *日用化学工业信息*, 2002 ,16 :6
- [23] 金花. 生物技术在石油化工领域的应用[J] . *石油化工*, 2003 ,32 (5) :443 ~
447
- [24] 林娟, 周选国, 唐克轩等. 麻疯树植物资源研究概况. *热带亚热带植物学报*,
2004, 12 (3) : 285~290
- [25] 祖庸, 李小龙, 郑国栋. 黄连木的综合利用. *西北大学学报*, 1989, 19 (1) :
55~61
- [26] 刘世鹏, 周伯川. 油茶籽的开发利用. *中国油脂*, 1996, 21 (4) : 39~42
- [27]Srivastava A, Prasad R.[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4
(2): 111~133
- [28] Ma F, Hanna M A. [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 70 (1):
- [29]ChristonR, HaloueR, DurandG. Dietary polyunsaturated fatty acids and aging modulate
luteal thione-related antioxidants in rat liver[J]. *J Nutr*, 1995, 125:3062.
- [30]BjerveKS, FischerS, SlinnK. Alpha-linolenic acid deficiency in man: effect of ethyl linol
enate on plasma and erythrocyte fatty acid composition and biosynthesis of prostanoids[J]. *A
m J Clin Nutr*, 1987, 46(4):570~576.

- [31] 徐章华,邵玉芬,朱国辉.苏子油对大鼠血脂及血液流变性的影响[J].营养学报,1997,19(1):11.
- [32] BertrEM, HirschJ. Dosedietarylinolenicacidinfluencebloodpressure[J]. AmJ ClinNutr, 1986, 44: 336.
- [33] ShimokawaT, MoriuchA, HoriT, etal. Effectofdietaryal-pha-linolenatelinolenatelinoleatabalanceonmeansurvivaltime, incidenceofstrokeandbloodpressureofspontaneouslyhypertensiverats[J]. LifeSci, 1988, 43(25): 2067.
- [34] HashimotoA, KatagiriM, ToriS, etal. Effectofthedietaryal-phalinoleatalinoleatabalanceonleukotrieneproductionandhistaminereleaseinrats[J]. Prostaglandins, 1988, 36(1): 3~16.
- [35] HoriT, SatouchiK, KobayashiY, etal. Effectofdietaryal-pha-linolenateonplatelet-activatingfactorproductioninratperitonealpolymorphonuclearleukocytes[J]. JImmunol, 1991, 147(5): 1607~1613.
- [36] WatababeS, SuzukiE, KojimaN, etal. Effectofdietaryal-phalinolenatelinoleatebalanceoncollagen-inducedplateletaggregationandserotoninreleaseinrats[J]. ChemPharmBull, 1989, 37(6): 1572.
- [37] BoudreauMD, ChanmugamPS, HartSB, etal. Lackofdoseresponsebydietaryn-3to-6 fattyacidsinsuppressingeicosanoidbiosynthesisfromarachidonicacid[J]. AmJ ClinNutr, 1991, 54(1): 111.
- [38] 王淑丽, 陈济民. 苏子油与 α -亚麻酸[J]. 沈阳药科大学学报, 1995, 12(3): 228~233.
- [39] FritscheKL, JohnstonPatriciav. Effectofdietaryomega-3 fattyacidprofileandprostaglandinproductionftwomurinemammaryadenocarcinomas[J]. JNutr, 1990, 120(12): 1601~1609.
- [40] 谢丽涛, 黄济群. 不饱和脂肪酸及其碘化物对 BEL-7402 人肝癌细胞的杀伤作用及 DNA 合成的影响[J]. 中国肿瘤临床, 1998, 25(7): 501.
- [41] 谢丽涛, 黄济群, 陈家坤. 三种脂肪酸对人肝癌细胞 DNA 合成和甲胎蛋白分泌的影响[J]. 癌变畸变突变, 1998, (5): 298.
- [42] 周丹, 韩大庆, 王永奇. 紫苏油对小鼠学习记忆能力的影响[J]. 中草药

药,1994,25(5):251.

[43] 朱 丹,王世成,郭 煜,等.苏子油中 α -亚麻酸的纯化研究[J].中草药,1997,28(6):342.

[44] 刘 冬,王艳芳.亚麻子油中高纯度-亚麻酸甲酯的制备[J].中草药,1993,24(12):659,672.

[45] 辉国钧,葛发欢,王海波,等.超临界 CO₂ 萃取工艺在紫苏子脂肪油提取中的应用研究[J].中国医药工业杂志,1996,27(2):51.

第二章 实验部分

实验试剂及仪器:

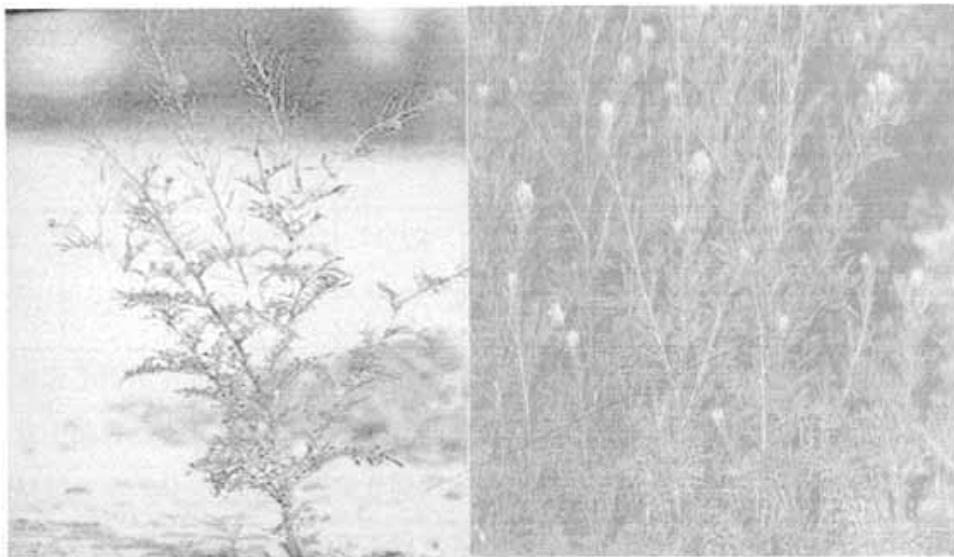
气相色谱图由 FINNIGAN TRACE DSQ GC/MS(气相色谱-四极杆质谱联用仪)测定; ^1H NMR(300MHz) 由 Varian Mercury-300BB 型超导核磁共振仪测定; IR 光谱由 Nicolet 170SXFT-IR 红外光谱仪测定(KBr 压片、涂片); X-ray 单晶衍射用 D8 SMART APEX II X-ray 单晶衍射仪测定;

甲醇, 氢氧化钠, 盐酸, 尿素, 乙酸乙脂, 硫酸, 无水乙醇, 无水硫酸钠, β -环糊精等试剂均为分析纯。

第 1 节 关于播娘蒿

2.1.1 播娘蒿的分类及特征:

播娘蒿隶属于十字花科(Cruciferae), 大蒜芥族(SubtribSisymbriinae), 播娘蒿属(*Descurainia*)。该属有 40 多种, 主产于北美洲。据记载[1], 我国有 2 种, 即播娘蒿(*D.sophia WebbexPrantl*)和腺毛播娘蒿(*D.sophioides O.E.Schulz*)。腺毛播娘蒿仅分布于西藏, 而播娘蒿在我国分布广泛, 除华南外, 全国各地均有分布。



播娘蒿为一年生草本, 高 20~150cm, 茎下部有毛, 向上渐光滑, 茎直立, 分

枝多，常于下部成淡紫色。叶为 3 回羽状深裂，末端裂片条形成长圆形，下部叶具柄，上部叶无柄。播娘蒿花序为总状花序，花黄色，小而密，萼片直立，早落，花瓣长圆状倒卵形，长 2~215cm，雄蕊 6 枚，比花瓣长约 1/3。长角果圆筒状，种子小而多，淡红褐色，表面有细网纹。

播娘蒿适应性极强，分布范围广泛。在我国，除华南外，全国各地均产，尤其是在四川西部草原和青海高原，其天然蕴藏量较为丰富。播娘蒿耐寒，在川西高原海拔 4000 多米的地区也生长良好，它甚至可以忍受冬天-40℃的低温，在春天低于 0℃的条件下抽苔开花。在我国西北有些干旱、盐碱地区，播娘蒿常成为野地里的优势类群，这可能与其对盐碱有较大的耐受能力，对土壤水份和氮肥的需求量不高有关。此外，播娘蒿具有极强的种子繁殖能力以及良好的发芽能力，高产单株种子可达 30 万粒以上，在 4℃温度下，其种子发芽率仍可达 70%以上。总之，各方面调查研究结果均表明，播娘蒿具有极强的适应恶劣环境的能力[2]。

2.1.2 播娘蒿籽油的物化性质：

播娘蒿籽来源于甘肃天水，油是由机械压榨得到的。颜色淡黄，密度为 0.886g/mL，通过气相色谱分析含有的脂肪酸主要有：软脂酸、硬脂酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生烯酸、芥酸等等，其百分含量见表 1（气相色谱图见附录 1）。

表 1 播娘蒿籽油中各脂肪酸的百分含量

	软脂酸 (C16:0)	硬脂酸 (C18:0)	亚油酸 (C18:3)	亚麻酸 (C18:3)	花生酸 (C20:0)	花生烯酸 (C20:1)	芥酸 (C22:1)
%	5.57	1.88	14.63	42.75	2.14	15.05	17.02

由表 1 可以看出，播娘蒿籽油中富含亚油酸和亚麻酸，即多不饱和脂肪酸，但是其中的芥酸含量也很高，所以我们的思路是利用冷冻结晶法和尿素饱和法将亚油酸和亚麻酸分离出来做药理方面的实验，因为芥酸是二十二碳烯酸，比普通脂肪酸多四个碳原子；通过动物实验表明，高芥酸植物油有一定的毒性，能引起心肌脂肪沉积，引发心肌炎疾病。当用低芥酸、高亚油酸和 α -亚麻酸的植物油在

食物中代替其它脂肪来源时,该食品中的脂肪酸成分被认为对冠心病有抑制作用。所以把另外一部分样品做生物柴油方面的实验。

第2节 脂肪酸甲酯的制备

2.2.1 生物柴油的性质:

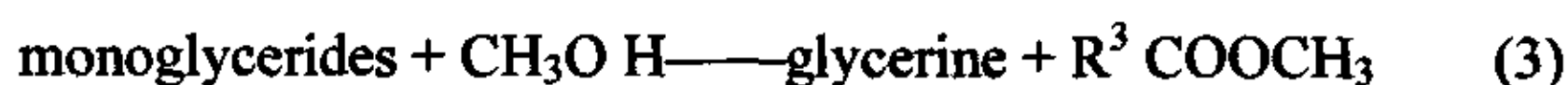
生物柴油主要的成分是软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等长链饱和与不饱和脂肪酸同甲醇或乙醇所形成的脂类化合物。

根据 Kevin J. Harrington 的研究[3],作为柴油替代品的理想物质应当具有如下的分子结构:(1)拥有较长的直链;(2)拥有一个以上的双键,并且双键位于分子链的末端或者是均匀分布在分子链中;(3)含有一定量的氧元素,最好是脂类、醚类、醇类化合物;(4)分子结构尽可能没有或者只有很少的支链存在。

人们一般将理想的柴油替代品的分子式表示为: $C_{19}H_{36}O_2$, 骨架为: $C=CCCCCCCCCCCCCCCCCOC$ 。

2.2.1.1 酯交换反应:

酯交换反应是一种甘油三酸酯与醇在催化剂存在条件下转化为甘油一酸酯的化学反应,即甘油三酸酯通过反应转化为甘油二酸酯,接着甘油二酸酯再转化为甘油一酸酯,甘油一酸酯再转化为甘油。整个酯交换反应可用以下反应式表示:



从化学计量式看,整个反应过程中,1 mol 甘油三酸酯需3 mol 醇,但在实际操作中,为使反应平衡向右进行,甲醇应大大过量。虽然酯产物是整个反应所期望的,但同时也应考虑到甘油的回收。一般情况下,酯交换反应用的是短链的甲醇、乙醇、丙醇、丁醇,酯交换反应的转化率不取决于所用醇类型,甲醇因价格低廉而得到广泛应用。

在一个100 mL的装有回流装置的烧瓶中进行酯交换反应。将催化剂NaOH溶于甲醇中,加入到已经预热到反应温度的原料油中,启动搅拌,开始反应计时。反应结束后,用20%的盐酸中和至pH为1~2,转入分液漏斗静置分层,水洗油层,除去残

余皂和催化剂,直至洗涤水呈中性,用无水硫酸钠干燥,得到最终甲酯产品。

2.2.2 酯交换反应影响因素:

2.2.2.1 反应时间对反应的影响:

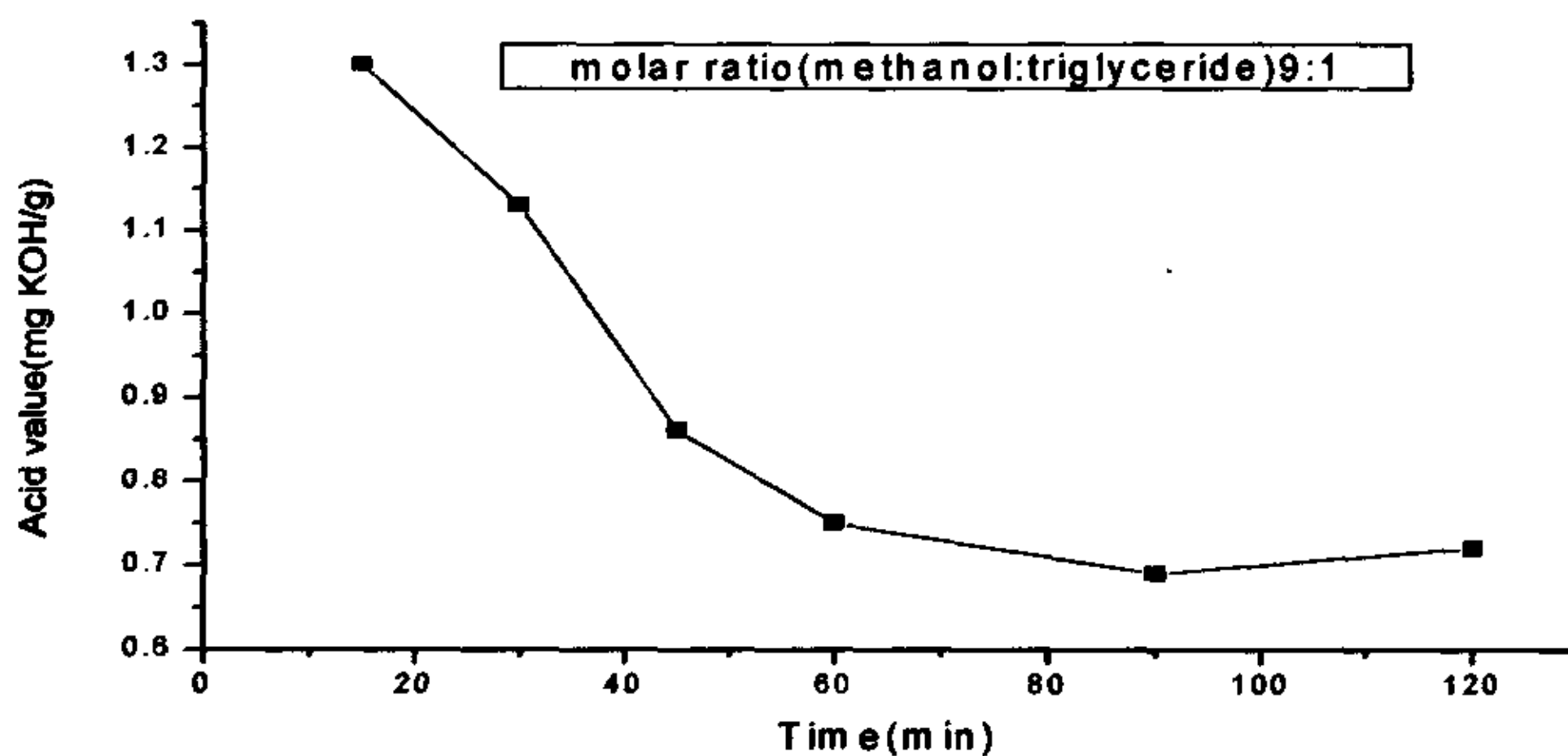


图 1

由图1可以看出随着反应时间的延长,产物的酸度呈减小趋势。当反应时间为90 min时,酸度最小;但是从图1上可以看出当反应时间达到60 min以后,产物的酸度变化不是很明显,所以认为反应的最佳时间应为60min。

2.2.2.2 反应温度对反应的影响:

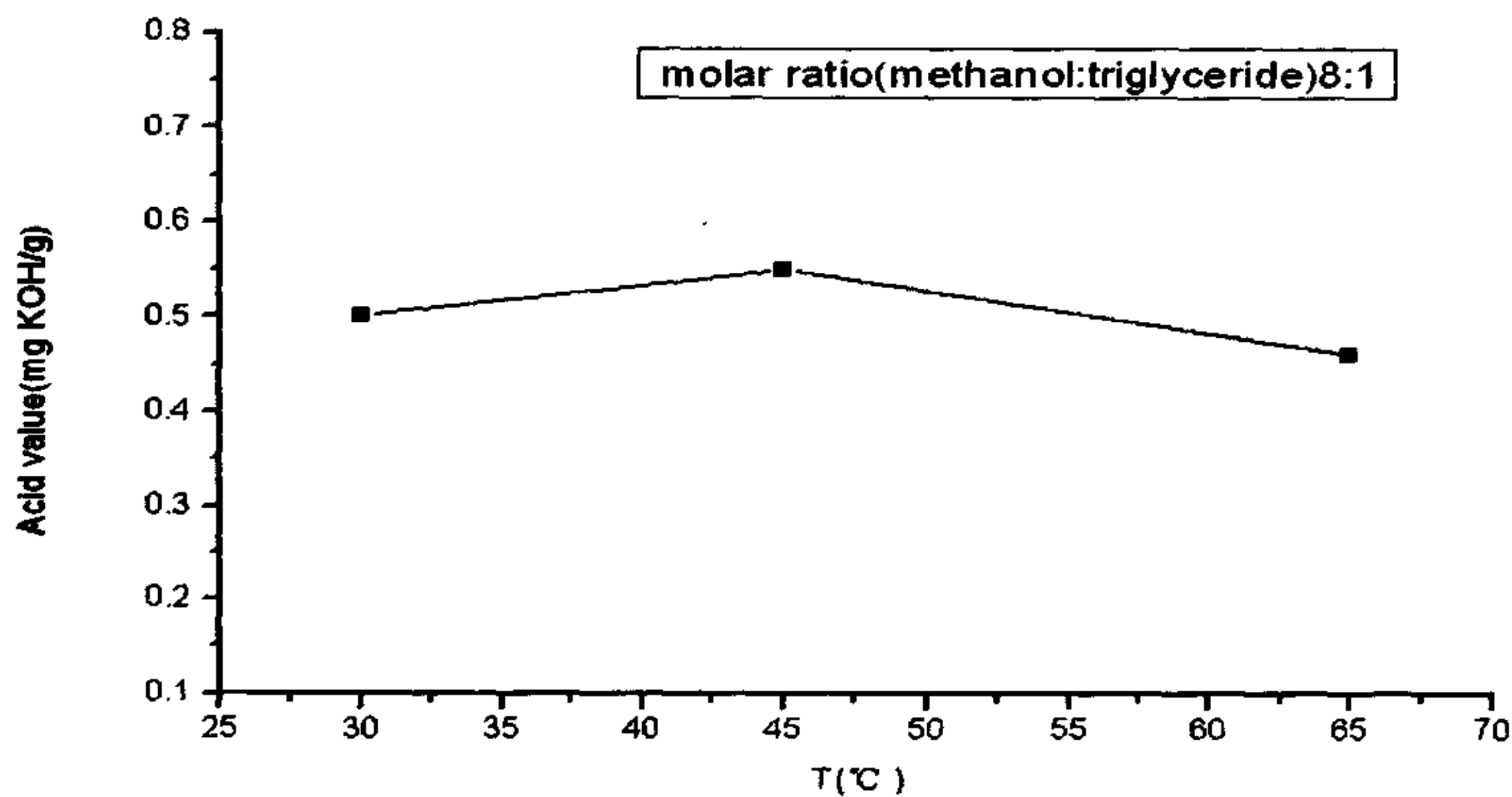


图 2

由图2, 当分别在30、45和65℃时, 产物的酸度都保持在0.50左右, 以65℃时为最低, 其值在0.50以下, 即符合国际上对生物柴油的酸度标准。因此认为反应的最佳温度是65℃, 即甲醇的沸点。

2.2.2.3 物料比对反应的影响:

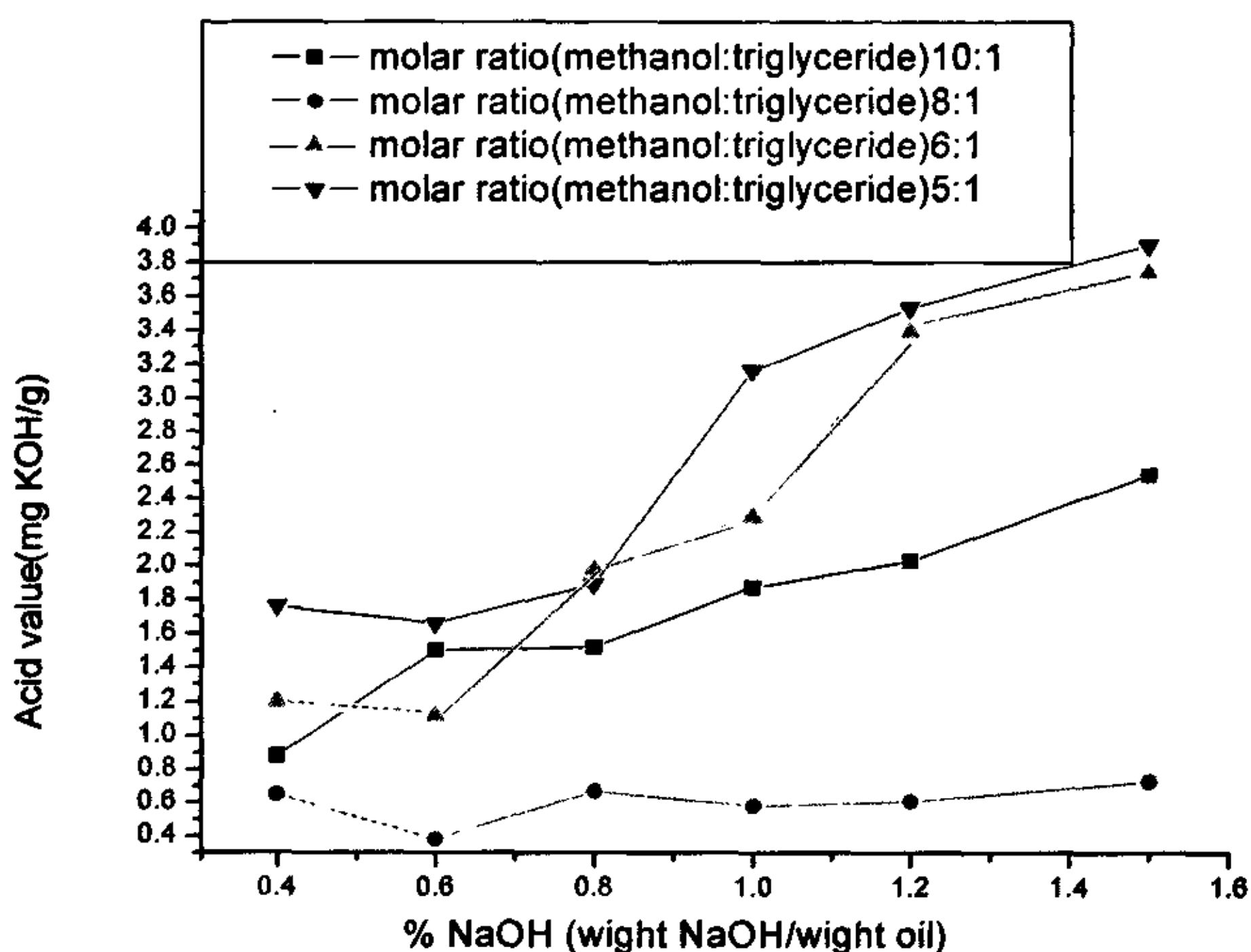


图 3

由图 3 可以看出反应物的比例对反应产物的酸度影响很大, 通过比较得出反应的最佳比例是甲醇对原料油为 6: 1, 催化剂 NaOH 的质量分数是 0.6%。

由此可知, 反应的最佳条件是反应温度为 65℃, 反应时间是 60 min, 甲醇对原料油的物质的量比为 6: 1, 催化剂 NaOH 的质量分数是 0.6%。

2.2.3 脂肪酸甲脂的预处理:

将通过上述最佳反应条件下得到的样品和乙酸乙脂按一定比例混合, 放置在 -20℃ 的冰箱里, 冷冻 12h 后, 快速抽滤, 得到的液体样品和固体样品, 其组分组成见表 2, 固体样品经减压蒸馏后, 做生物柴油性能方面的实验。

2.2.4 脂肪酸甲酯成分分析:

分析仪器: GC6890N / MSD5973N 联用仪。

测试条件: GC 汽化室温度 250℃, 美国 J&W. HP-5 (30m×0.25mm×0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 以 4℃/min 的升温速率由 80℃程序升温至 290℃, 恒温 30 分钟, 载气为 99.999% 高纯氮。

MSD 离子源为 EI 源, 离子源温度 230℃, 电子能量 70eV; 传输线温度 250℃, 分流比为 50: 1。使用美国 NIST02L 谱库。

各脂肪酸组分含量采用峰面积归一化法计算。经过冷冻结晶后, 固相和液相成分分析结果见下表:

表 2 固体样品和液体样品里脂肪酸的组成

Table2. Typical Fatty Acid Compositions of the Solid and Liquid Phase

Fatty acids (%)	the solid phase	the liquid phase
Palmitic (C16:0)	28.58	1.51
Stearic (C18:0)	7.19	0.11
Oleic (C18:1)	0.26	2.98
Linoleic (C18:2)	5.49	29.10
Linolenic (C18:3)	3.33	51.27
Eicosenoic (C20:0)	5.42	0.53
Eicosenoic (C20:1)	14.34	7.84
Erucic (C22:1)	30.16	2.07

由表 2 可以看出, 通过低温冷冻, 混合脂肪酸被有效地分离开来。其中固体样品里主要含有软脂酸和芥酸, 花生烯酸的含量也较高, 即饱和脂肪酸或单不饱和脂肪酸; 而液体样品里主要是亚油酸和亚麻酸, 即多烯脂肪酸。

2.2.5 脂肪酸甲酯的物理参数评价:

将得到的脂肪酸甲酯按照生物柴油的标准 (European Standard EN 14214) 进行评价, 测定其密度、动力学粘度、酸值、碘值、十六烷值、闪点、游离甘油含

量和水分等等。结果见表 3:

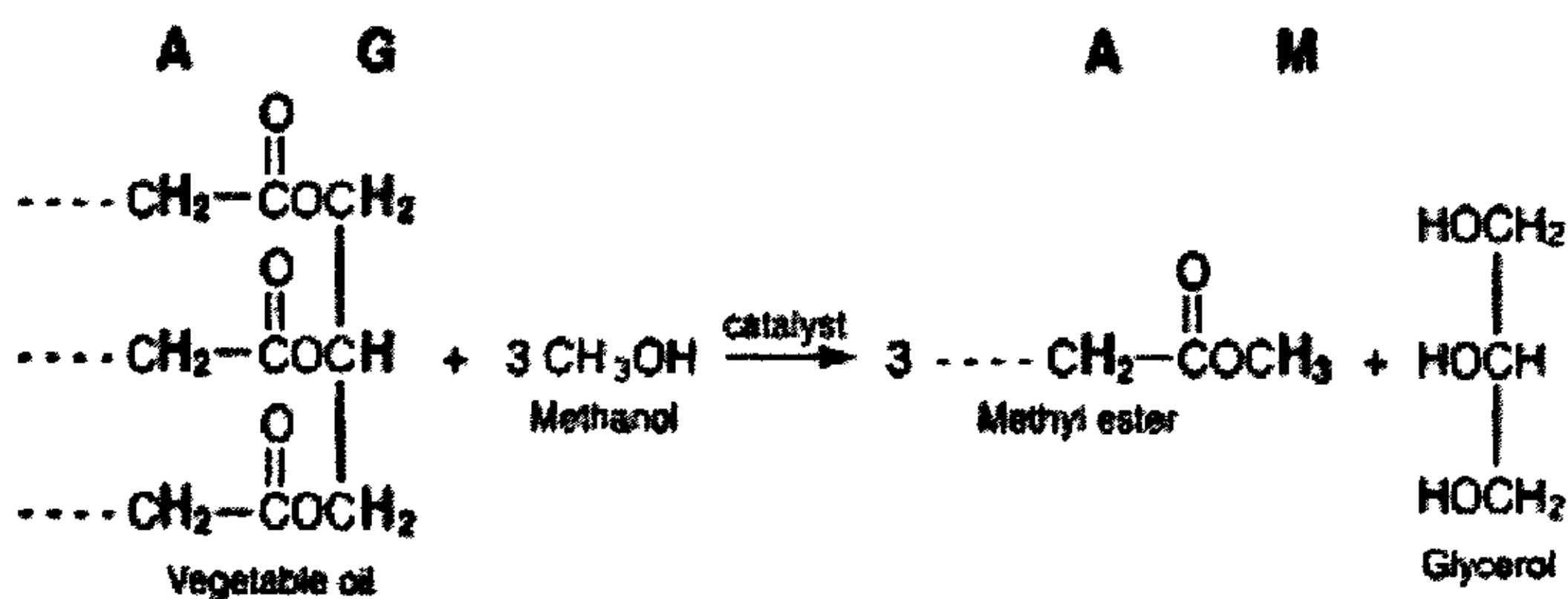
表 3 脂肪酸甲脂的化学物理性质

Table 3. Chemical and Physical Properties of FAME

Property	biodiesel, European Standard EN 14214	FAME
Density (15 °C, kg/m ³)	860-900	883
Kinematic viscosity (40 °C mm ² /s)	3.5-5.0	4.235
Acid value (mg KOH/g)	<0.5	0.24
iodine value	<120	94.66
Water content (mg/kg)	<500	239.4
Cetane index	>51.0	
Flash point (°C)	>120	
Free glycerol (wt %)	0.0008	

由表 3 可以看出, 与欧盟生物柴油标准 (EN14214) 相比, 经过处理的样品的密度、粘度、酸值、碘值和水分都在标准范围内。说明播娘蒿籽油经过简单的化学处理就可以做成生物柴油, 即适合做生物柴油的原料油。

2.2.6 脂肪酸甲脂的转化率:



SCHEME 1

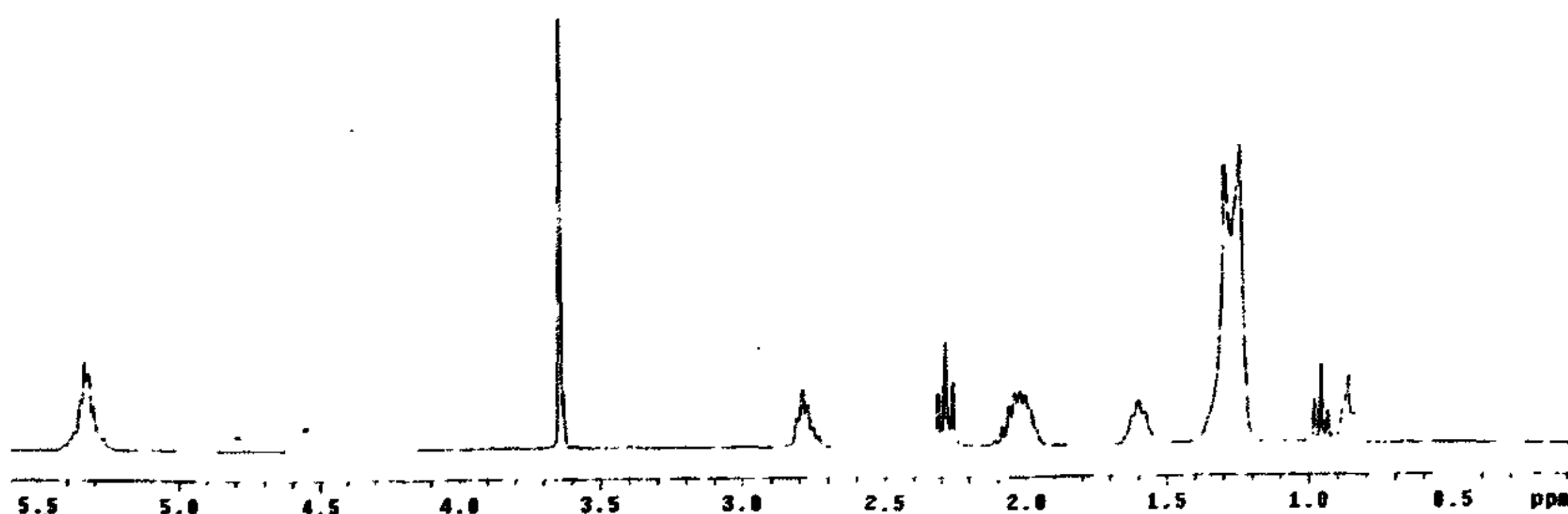


图 5 脂肪酸甲脂的核磁共振谱

经过分析图谱可知，化学位移在 3.7 左右的单峰是脂肪酸甲脂的连氧甲基峰，而化学位移在 2.3 左右的三重峰是甘油脂的 α -CH₂，所以由此可以得出脂肪酸甲脂的转化率[4]：

$$C_{ME}=100 \times 2 \times I_{ME} / 3 \times I_{\alpha-CH_2}$$

由上式可以计算出在实验中脂肪酸甲脂的转化率为

$$C_{ME}=100 \times 2 \times 3 / 3 \times 2.11=94.8\%。$$

更准确地，从植物油到生物柴油的转化率 CME (in %) 可以由核磁共振谱里甘油脂和甲脂里质子峰面积进行计算，即下式：

$$C_{ME}=100 \times 5 \times I_{ME} / 5 \times I_{\alpha-CH_2} + 9 \times I_{TAG}$$

第 3 节 亚麻酸的分离与纯化：

多价不饱和脂肪酸(Polyunsaturated Fatty Acid, PUFA)主要指含有两个或两个以上双键且碳原子数为 16 至 22 的直链脂肪酸。PUFA 存在于细胞生物膜成分中的磷脂质中，随着对膜的刺激向细胞外游离，根据各种酶系的作用，转换成目标物自体有效物质，以维持内环境的稳定。PUFA 尤其是 X-3 系列的多烯酸具有很强的生理活性，是人及动物生长发育所必需的物质，能用于防治心肌梗塞、冠心病、脉管炎、脑动脉硬化、老年痴呆症等多种疾病，此外能用于促进大脑发育，改善大脑机能，降低血糖，减肥等方面[5,6]。近年来，二十二碳六烯酸(22:6X3, Docosahexaenoic Acid, DHA)、二十碳五烯酸

(20:5X3, Eicosapentaenoic Acid, EPA)、花生四烯酸(20:4X6, Arachidonic Acid, AA)、亚麻酸(18:3X3, Linolenic Acid, ALA/GLA)已逐渐成为研究的热点。PUFA 因其生理活性被广泛应用在医药和保健食品的制造上,但目前还不能用化学合成方法制造 PUFA,只能从某些特殊的动、植物体上进行分离提取[7]:海洋动植物是 EPA 和 DHA 的主要来源,特别是深海鱼油和微型藻类;ALA 和 GLA 主要从某些特殊的高等植物如月见草籽油、苏子油、亚麻油、黑加仑籽油中提取;此外菜籽油、红花油、大豆油、棉籽油中还含有亚油酸等不饱和脂肪酸。这些原料组成复杂,且 PUFA 在原料中含量一般不高,另外如用在医药、食品工业上,还必需除去其中有害物质。因此在多价不饱和脂肪酸的生产过程中,分离与纯化技术是其中的关键技术之一。

PUFA 常用的分离与纯化方法有:冷冻结晶法[8,9]、尿素包合法[10,11]、分子蒸馏法[12]、超临界流体萃取法[13,14]、银离子树脂层析法[15]、脂肪酶浓缩法[16]等。其中尿素包合法的优势在于其设备简单,工艺简便,成本低廉,并且不在高温下进行反应,尿素包合物形成后,还可有效的保护双键不受氧化,能较完全的保留其生理活性,是大规模分提、富集各种不饱和脂肪酸的理想方法。

2.3.1 冷冻结晶法原理:

将混合脂肪酸溶解在溶剂中,置于低温下,在溶液中短链脂肪酸较长链脂肪酸的溶解度低,饱和脂肪酸较不饱和脂肪酸的溶解度低,根据这个性质,可将长链、多不饱和脂肪酸和短链脂肪酸和饱和及不饱和脂肪酸分离,达到提纯多不饱和脂肪酸的目的[17]。

2.3.2 尿素包合法基本原理:

1940年 Bengen[18]在定量测定牛奶中脂肪含量时,发现尿素可以与含有4个碳原子以上的直链化合物(直链烃、脂肪酸、酯、醇、酮、醛)形成结晶型尿素包合物。此后尿素包合法被广泛的应用在很多方面:将直链分子与有支链和环状基团的分子分开;将长碳链的分子和短碳链的分子分开;将饱和的与不饱和的分子分开;将低不饱和的与高不饱和的脂类分开;将反式的与顺式的脂类分开;防止高不饱和脂肪酸自动氧化;测定各种直链脂类的长度等。

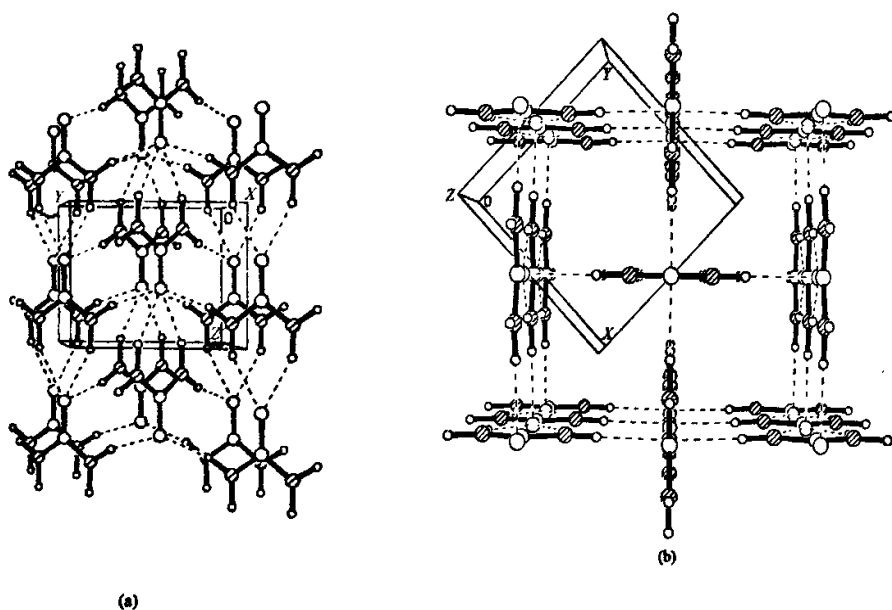


图 6 尿素晶体的结构图

(a) 以头尾方式氢键键连的分子链沿 c 轴平行排列，每个氧原子形成 4 个 $N-H\cdots O$ 受体氢键；(b) 沿 c 轴投影的尿素晶体氢键网[10]

尿素包合法的原理是尿素分子在结晶过程中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，而多价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和单不饱和脂肪酸与尿素形成的包合物，就可得到较高纯度的多价不饱和脂肪酸。尿素与脂肪族化合物形成包合物的基本条件是：(1)碳链必须大于 4 个碳原子。(2)碳链必须是直链。

所谓包合物是指两个以上的化合物结合在一起，其中之一被包含在另一组分的结晶框架之内，而包合物中的组分是通过次价键和氢键结合的，在一定条件下，它们可以按原样分离。尿素包合物是以一个直链脂肪族化合物为轴心，尿素分子之间通过强大的氢键绕着这根轴心以右手盘旋上升，将其紧紧包合住，从而形成正六棱柱。六个尿素分子形成一个单位，即完成一圈盘旋，高度为 $11.1\text{\AA}$ 。其结构如蜂窝状，中间的空穴由直链脂肪族化合物占领。尿素包合物是真正的化合物，它不是固体溶液或混合晶体，因为尿素包合物中所含的尿素分子和直链脂

肪族化合物总是成固定比例的。随着碳链的增长,形成脲包物所需的尿素也增多,但每摩尔碳原子所需尿素的摩尔数,随着碳链的增长却呈逐步减少的趋势。如果把羧基上的氧原子对链的伸长所作的贡献,折合成一个碳原子进行计算,那么,每摩尔碳所需尿素的摩尔数则基本上保持不变,即尿素的摩尔数与碳的摩尔数之比在 0.76 上下作较小的波动[19]。

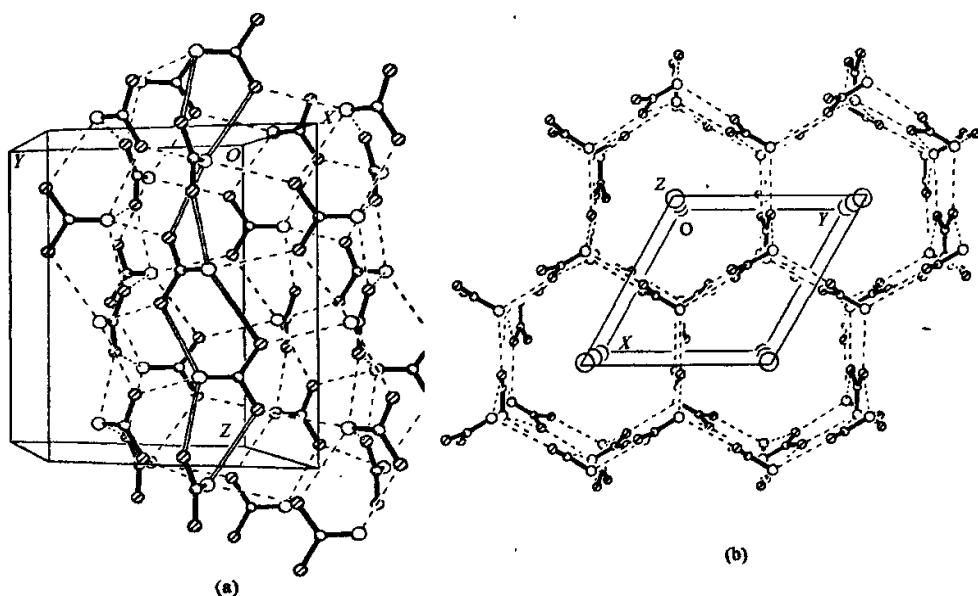


图 7 尿素包合物的主体晶格立体图

(a) 示出沿 c 轴延伸的中空管道,用空心键突出了 $N-H\cdots O$ 氢键连接的肩并肩的尿素螺条;(b) 尿素包合物的管状结构沿 c 轴的投影(客体分子用大的圆环表示)

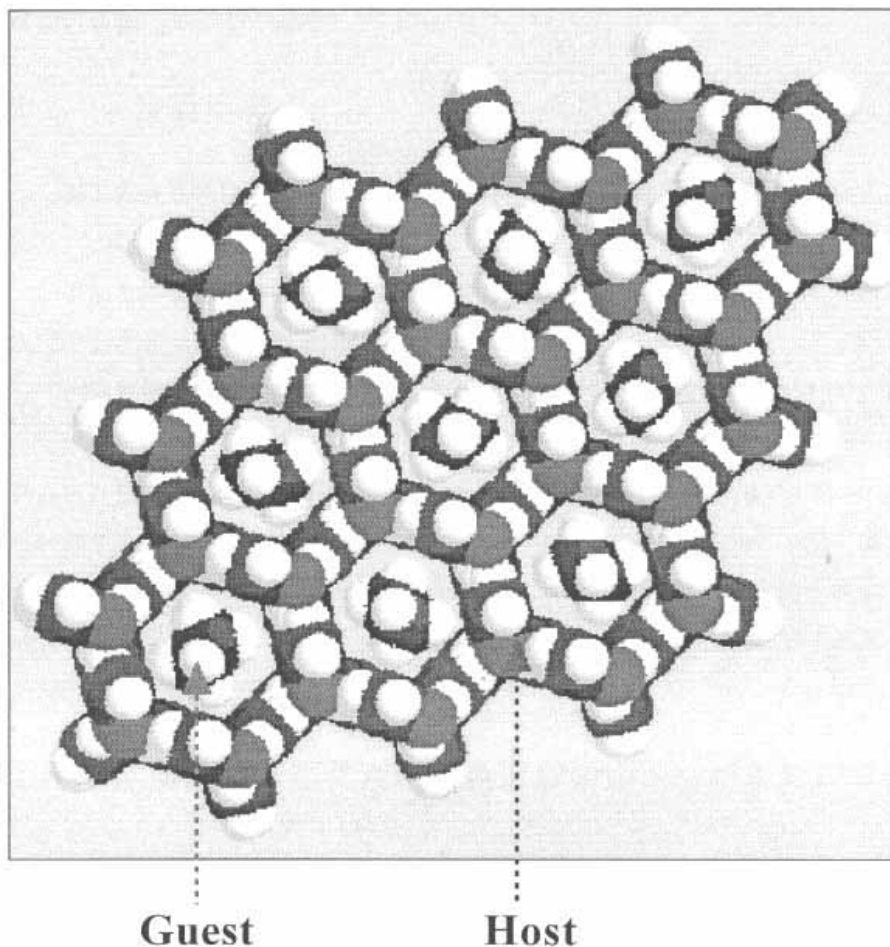


Fig 8. Representation of an alkaner/urea inclusion compound, showing nine complete tunnels with van der Waals radii, viewed along the tunnel axis. The host structure was determined [20] from X-ray diffraction at ambient temperature. The guest molecules have been inserted into the tunnels in the diagram to illustrate orientational disorder and sizer/shape compatibility between host and guest. The distance between the centres of adjacent tunnels is ca. 8.2 Å. Carbons=black; hydrogens=white; oxygens=dark grey; nitrogens=black.

通常把尿素包合物中的尿素称为主体或主体分子，而把被包合的物质称为客体或客体分子。主体分子和客体分子之间以范德华力连接，而且尿素包合物的形成是一个放热过程，所以尿素包合物具有如下的物理化学现象：主体+客体=

尿素包合物。

2.3.3 实验步骤:

播娘蒿籽油碱性条件下, 甲醇作为溶剂皂化水解得到混合脂肪酸。水解温度 60℃, 时间 45min。

将混合脂肪酸溶解在甲醇里置于-20℃的冰箱里, 冷冻过夜后抽滤, 将滤液蒸馏得到富含亚麻酸的混合脂肪酸。

称取尿素及甲醇经搅拌回流加热至尿素全部溶解(温度控制在 65~70℃), 待溶解后缓慢倒入经过冷冻处理的脂肪酸, 控制在一定温度下, 静置一段时间。静置后进行抽滤, 分离滤液和滤饼。尽量干燥滤饼后加入热水分解尿素包合物, 然后转移至分液漏斗中经水洗、温饱和食盐水洗涤后, 分出脂肪酸饱和部分。滤液移至烧杯中用水浴加热, 蒸出甲醇, 剩余物加 10% 盐酸和一定量的水溶解至 pH2~3, 转移至分液漏斗中, 经热水洗、温饱和食盐水洗至中性, 去除其中的水分得到脂肪酸不饱和部分。

2.3.4 脂肪酸的甲脂化及气相色谱质谱连用分析条件:

脂肪酸的甲脂化采用硫酸甲醇法。气相色谱质谱分析条件:DB-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 柱温 200 ℃, 保持 3 min, 以 20 ℃/min 的速率升至 280 ℃, 保持 6 min, 进样口温度 220 ℃, 载气为氦气, 流速 1 mL/min。传输线温度 250 ℃, 分流比为 50: 1。各脂肪酸组分含量采用峰面积归一化法计算。

2.3.5 产物的表征: 红外谱图和 X R D 图

从红外谱图(附录 2, 3)上可以看出, 1710 cm^{-1} 是脂肪酸中羰基的特征吸收峰, 而 1742 cm^{-1} 是脂肪酸脂中羰基的特征吸收峰, 随着 NaOH 量的增加, 1742 cm^{-1} 的强度减少, 而 1710 cm^{-1} 的强度增强, 当达到一定量时, 1742 cm^{-1} 就会消失, 只有 1710 cm^{-1} 吸收峰, 说明脂肪酸甘油酯水解完全。

由 XRD 图(附录 4, 5, 6, 7)可以看出, 尿素是四方晶形, 而被尿素处理后的样品为六方晶形。说明脂肪酸被尿素包合住了, 即形成了尿素包合物, 与文

尿素包合物。

2.3.3 实验步骤:

播娘蒿籽油碱性条件下, 甲醇作为溶剂皂化水解得到混合脂肪酸。水解温度 60°C , 时间 45min。

将混合脂肪酸溶解在甲醇里置于 -20°C 的冰箱里, 冷冻过夜后抽滤, 将滤液蒸馏得到富含亚麻酸的混合脂肪酸。

称取尿素及甲醇经搅拌回流加热至尿素全部溶解(温度控制在 $65\sim 70^{\circ}\text{C}$), 待溶解后缓慢倒入经过冷冻处理的脂肪酸, 控制在一定温度下, 静置一段时间。静置后进行抽滤, 分离滤液和滤饼。尽量干燥滤饼后加入热水分解尿素包合物, 然后转移至分液漏斗中经水洗、温饱和食盐水洗涤后, 分出脂肪酸饱和部分。滤液移至烧杯中用水浴加热, 蒸出甲醇, 剩余物加 10% 盐酸和一定量的水溶解至 $\text{pH}2\sim 3$, 转移至分液漏斗中, 经热水洗、温饱和食盐水洗至中性, 去除其中的水分得到脂肪酸不饱和部分。

2.3.4 脂肪酸的甲脂化及气相色谱质谱连用分析条件:

脂肪酸的甲脂化采用硫酸甲醇法。气相色谱质谱分析条件: DB-5MS 柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 柱温 200°C , 保持 3 min, 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 280°C , 保持 6 min, 进样口温度 220°C , 载气为氦气, 流速 $1\text{ mL}/\text{min}$ 。传输线温度 250°C , 分流比为 50: 1。各脂肪酸组分含量采用峰面积归一化法计算。

2.3.5 产物的表征: 红外谱图和 X R D 图

从红外谱图 (附录 2, 3) 上可以看出, 1710 cm^{-1} 是脂肪酸中羰基的特征吸收峰, 而 1742 cm^{-1} 是脂肪酸脂中羰基的特征吸收峰, 随着 NaOH 量的增加, 1742 cm^{-1} 的强度减少, 而 1710 cm^{-1} 的强度增强, 当达到一定量时, 1742 cm^{-1} 就会消失, 只有 1710 cm^{-1} 吸收峰, 说明脂肪酸甘油酯水解完全。

由 XRD 图 (附录 4, 5, 6, 7) 可以看出, 尿素是四方晶形, 而被尿素处理后的样品为六方晶形。说明脂肪酸被尿素包合住了, 即形成了尿素包合物, 与文

献报道一致[19, 20]。

2.3.6 结果与讨论:

表 4 不同比例下经过冷冻结晶处理后的样品脂肪酸百分含量

	软脂酸 (C16:0)	硬脂酸 (C18:0)	亚油酸 (C18:3)	亚麻酸 (C18:3)	花生酸 (C20:0)	花生烯酸 (C20:1)	芥酸 (C22:1)
100 %	5.57	1.88	14.63	42.75	2.14	15.05	17.02
50%	9.01	3.62	15.72	47.40	2.83	11.69	9.73
33%	1.75	--	19.51	69.12	--	8.46	1.17
20%	1.41	--	17.54	67.27	--	11.39	2.40

由表 4 可以看出, 当混合脂肪酸与溶剂甲醇的体积比为 1: 3 时, 效果是最好的, 即亚麻酸的含量从 42.75 达到了 69.12%, 并且其中的饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸的含量都很低。体积比为 1: 2 时, 是因为固体和液体分层不明显, 影响很好地分离; 而当体积比为 1: 4 时, 是因为有一部分饱和脂肪酸溶解在甲醇里, 分离不够完全。所以脂肪酸和溶剂甲醇的混合体积比应控制在 1: 3, 即脂肪酸的百分含量为 33%左右。

表 5 经过不同包合比例下处理后样品中脂肪酸的百分含量

	软脂酸 (C16:0)	硬脂酸 (C18:0)	亚油酸 (C18:3)	亚麻酸 (C18:3)	花生酸 (C20:0)	花生烯 酸 (C20:1)	芥酸 (C22:1)
1:2:5	0.47	—	23.96	70.42	—	5.15	—
1:3:8	—	—	20.95	79.05	—	—	—
1:1:3*	—	—	26.77	69.95	—	3.29	—
1:2:5*	—	—	16.43	83.57	—	—	—

*表示样品是经过冷冻结晶后再进行尿素包合处理的。

由表 5 可以看出,当经过冷冻结晶处理后的样品在进行尿素包合时,比例为 [V(脂肪酸): M(尿素): V(甲醇)]1: 2: 5, 亚麻酸的含量就达到了 83.57%, 比直接包合比例为 [V(脂肪酸): M(尿素): V(甲醇)]1: 3: 8 效果还要好 (亚麻酸的含量是 79.05%), 并且其他一些饱和和单不饱和脂肪酸都没有被检测到。由此, 当经过冷冻结晶预处理后, 再进行尿素包合处理, 尿素的用量将减少, 包和效果也更好。

第 4 节 亚麻酸的微胶囊化

亚麻酸是一种不饱和长链脂肪酸, 它具有降血脂、血糖, 抑制血小板聚集, 减缓衰老, 增强人体免疫功能和抗肿瘤、抑制癌细胞繁殖等功能, 是维护人体正常生理机能、延缓衰老、健康长寿的必需脂肪酸。由于不饱和脂肪酸对光和热及氧化剂很敏感, 易被氧化和酸败。为此, 人们寻找各种方法来增加不饱和脂肪酸的稳定性。微胶囊化技术是解决这一问题的最新方法。本文用 β -环糊精作为壁材, 用包络法对亚麻酸进行微胶囊化。

2.4.1 环糊精简介

环糊精是一种由淀粉经过酶解后所形成的具有环状结构淀粉衍生物,目前市场上常见的主要有 α 、 β 和 γ 三种不同的环状糊精,它们分别由6、7和8个吡喃糖单元以 α -1,4糖苷键连结而成。从包埋物质的角度来看,目前研究的较多的是 β -环糊精,其结构见图9。在它的结构中,所有的二级羟基在环的一侧,一级羟基在环的另一侧。连接各糖单元的氧原子形成的糖苷氧的剩余电子对都指向环的中心,从而形成了一个相对疏水的环内结构。它的一级羟基环是由C2-OH和C1-OH间的氢键连接而成的,使得整个环结构具有较强的牢固性。由于 β -环状糊精有一个相对疏水的中心和一个相对亲水的表面,所以它在水中会与物质发生包结络合反应,从而使被包络物质“镶嵌”在环中间,对物质能够起到一定的保护作用[21, 22, 23]。

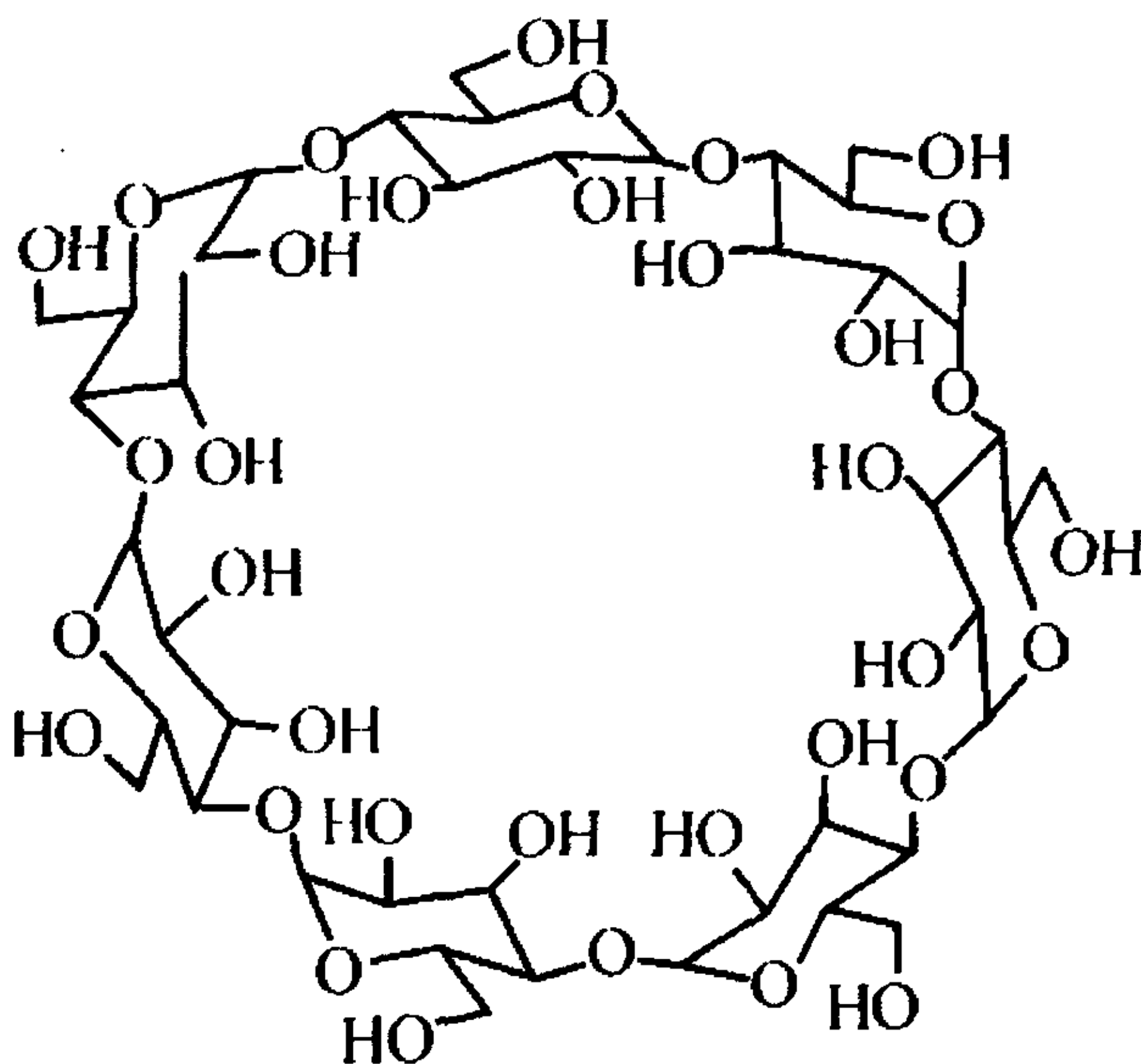


图 9 β -环糊精的结构

因为 β -环糊精由7个葡萄糖以 α -1,4糖苷键结合,形成中心部位疏水,外表面亲水的空穴,而芯材必须是非极性分子且分子颗粒大小一定,才适应疏水性

中心的空位位置。乙醇、乙酸乙酯、丙酮三者极性比较，乙酸乙酯的极性最小，乙醇的极性最大，因此用乙酸乙酯溶解的植物油较易进入空穴中；另外从沸点考虑，乙酸乙酯最高，乙醇次之，丙酮最小，当加热温度高于沸点则溶剂就易挥发。因此，乙酸乙酯作溶媒较好。

2.4.2 微胶囊方法：

称取一定量的 β -环糊精，加入蒸馏水摇匀，加热溶解，冷却至40℃，加入一定量的上述实验得到的亚麻酸样品和乙酸乙酯的溶液，充分搅拌，一段时间后，静置24h，抽滤后的沉淀继续用蒸馏水缓慢冲洗，然后将沉淀于-18℃下冻结24h后，真空冷冻干燥即可。

经过正交实验得出，3g β -环糊精与 0.5mL 亚麻酸样品混合，60℃包络120min。在此条件下，3个影响因素即温度、时间和物料比中，亚麻酸用量影响最大，因为环糊精的空腔大小是有限的（1g β -环糊精的空腔体积为 0.14mL），且亚麻酸是长链脂肪酸。

2.4.3 包络物的表征：

2.4.3.1 包络物的红外光谱和紫外光谱：

将微胶囊化产物、环糊精及亚麻酸和环糊精的机械混合物分别做红外光谱分析，结果(见附录 8, 9, 10)所示。通过包络物和机械混合样品谱图比较，发现红外光谱图中(cm^{-1}) 1745 处吸收峰（机械混合物中酯羰基的吸收峰）移到 1730 处（酯羰基上的氧原子和环糊精上的氢生成了分子间氢键）。说明亚麻酸样品进入了环糊精的空腔内，即形成了包络物。

2.4.3.2 包络物的抗氧化性能测试：

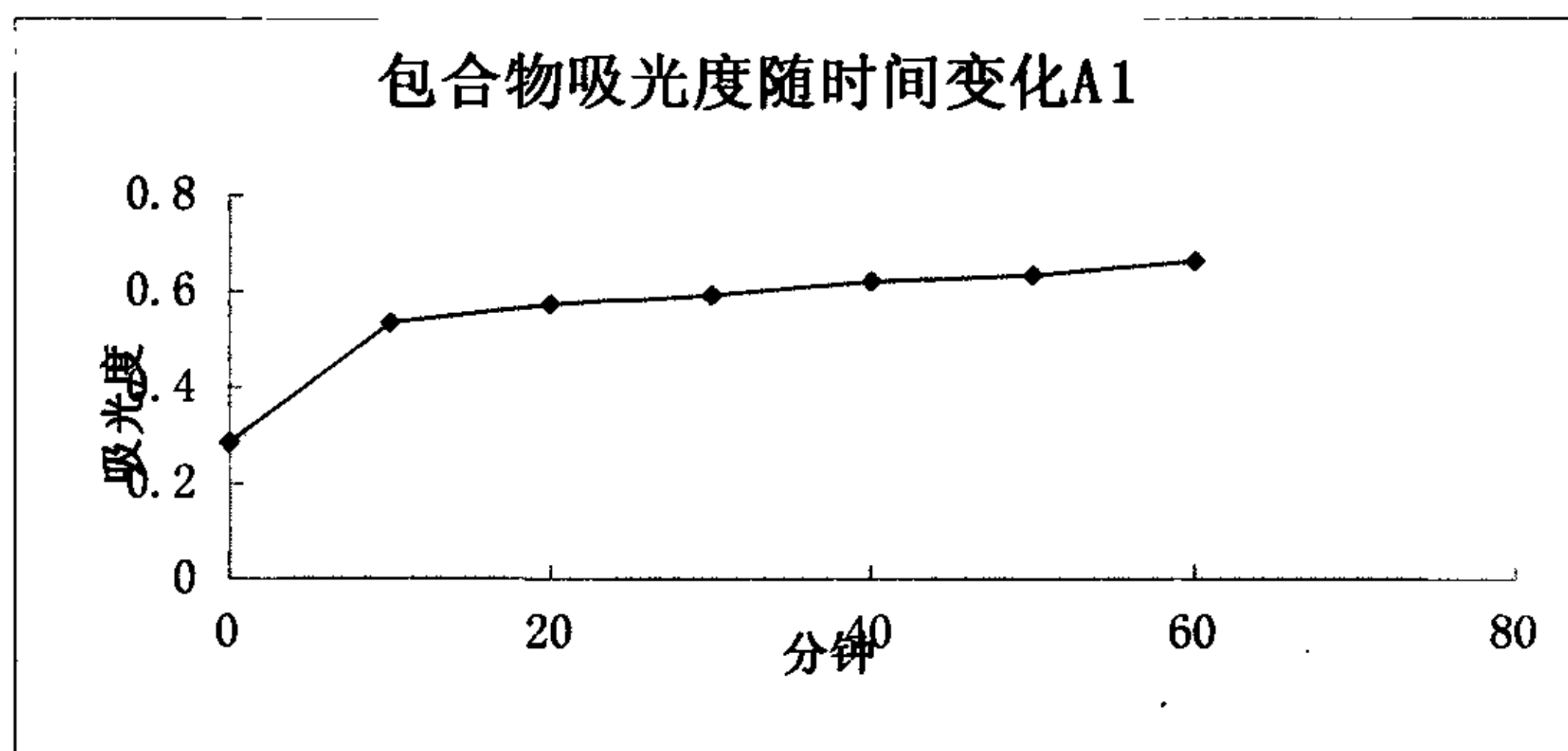


图 10

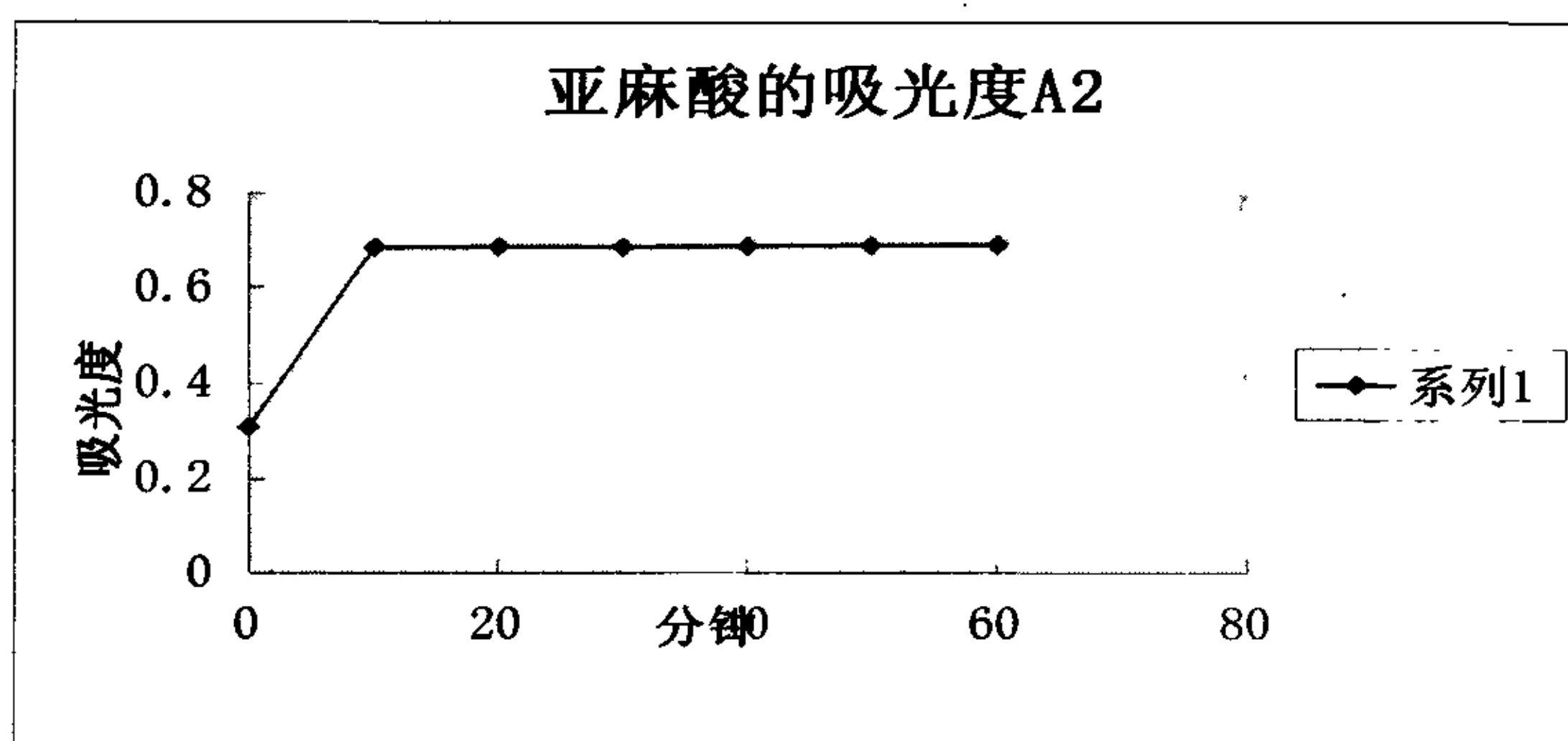


图 11

由图 10 和图 11 可以看出,亚麻酸在 10 分钟后的吸光度就从 0.3 达到了 0.7;而经过环糊精包合后的样品吸光度从 0.3 到 0.7 需要的时间是 60 分钟。由此可见包合样品比未被包合样品稳定。说明样品被包合。

参考文献:

- [1] 周太炎主编, 中国植物志 (第三十三卷)。科学出版社, 1987
- [2] 高宏波,高福利,罗鹏. 播娘蒿的初步研究 [J] 四川草原 1998,1:7.
- [3] Kevin J Harrington. Chemical and Physical Properties of Vegetable Oil Esters and their Effect on Diesel Fuel Performance. Biomass,1996,9:1.
- [4] Gelbard, G, O. Bres, R. M. Vargas, F. Vielfaure, and U. F. Schuchardt, ¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995,72,1239~1241
- [5] 吴水清,姚汝华.微生物多价不饱和脂肪酸的研究[J]. 广州食品工业科技,1994,4:5)8.
- [6] 吴国欣,张其昌.高度不饱和脂肪酸的资源开发[J].海峡药学,1995,7(1):57)60.
- [7] Yokochi T. Increase in the C)linolenic acid content by solvent extraction of flaxseed oil extracted from flaxseed [J]. JAOCS, 1990, 67(11): 846)851.
- [8] Tor-Chern Chen. Yi-Hsueh. Polyunsaturated Fatty Acid Concentrates from Borage and Linseed oil Fatty Acids [J]. JAOCS, 2001, 78(5): 485)488.
- [9] Hermann Schlenk. Urea Inclusion Compounds of Fatty Acids. Progress in the chemistry of Fat & Other [J]. Lipids, 1953, 2: 243)246.
- [10] Lucy Sun Hwang, Jer-Hour Liang. Fractionation of Urea-Pre-treated Squid Visceral oil Ethyl Esters [J]. JAOCS, 2001, 78(5): 473)476.
- [11] 龚春晖. 分子蒸馏技术及其在油脂工业中的应用 [J]. 西部粮油科技, 2000, 25(6): 23)25.
- [12] Sanguk Kim, Wonyoung Lee, Sangdo Yeo, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of perilla oil [J]. Food and Biotechnology, 1996, 5(4): 300)304.
- [13] 刘发义,李列英.超临界流体萃取技术在海洋生物活性物质中的应用[J].第四次中国海洋湖沼药物学术开发研讨会论文集.107:112.
- [14] 张海满, 刘福祯. α -亚麻酸的功能资源及生产方法 [J]. 中国油脂, 2000, 25(6): 192)194.

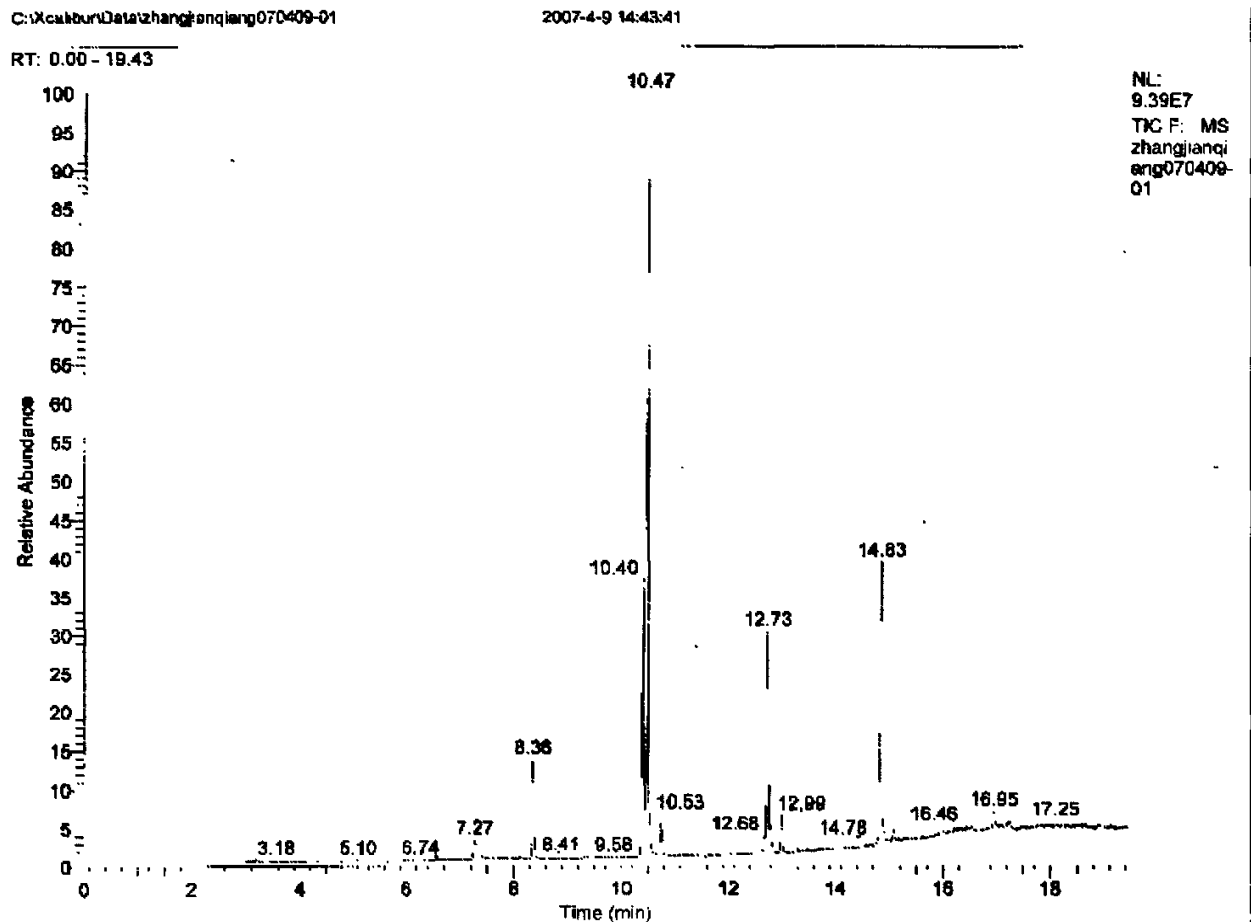
- [15]高宫健仁.JP.Patent,P2001)169794A.
- [16]Bengen,F.,GermanPatentApplication,No.3,1940:1Ivd/120,18thMarch.
- [17]Kureha chemical Industy CO, Ltd, Jpn, Kohai Tokkyo Koho JP 59, 67, 241(84, 67, 241).
- [18]翁新楚,董新伟,任国谱.脲包法在脂类分离技术应用[J].中国油脂,1994,19(6):40)44.
- [19]胡小泓,潘成杰,王超等.葵花油中不饱和脂肪酸集工艺的研究[J].西部粮油科技,2001,26(2):16)18.
- [20] K.D.M. Harris, J.M. Thomas, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86(1990) 2985.
- [21] Hedges ,A. and McBride ,C. Utilization of β - Cyclodextrin in Food[J] . Cereal Food World. 44 (10) :700 ~ 704 , 1999.
- [22] Reineccius T. A. , Reineccius G. A. and Peppard T. L. En2 capsulation of flavor s using cyclodextrins : comparison of flavor retention in alpha , beta , and gamma types[J] . Journal of Food Science , 2002 , 67 (9) :3271~ 3279.
- [23] Lajos Szente and Jozsef Szejtli. Cyclodextrins as food ingredients ,trends in food science and technology ,2004 ,15 :137 ~ 142.

第三章 结论

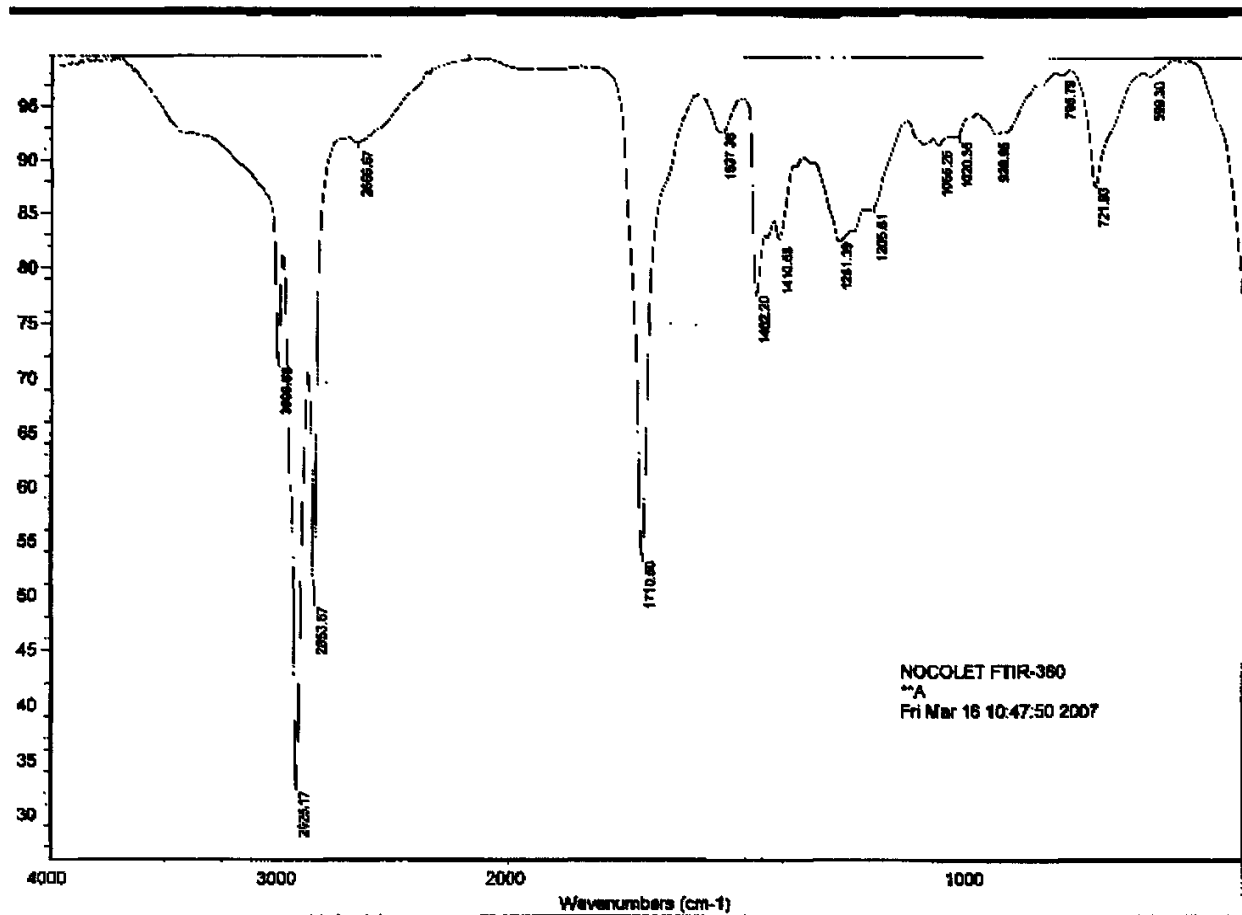
- 3.1 以播娘蒿籽油为原料通过脂交换反应制备出脂肪酸甲酯，然后将经过冷冻处理后的样品与生物柴油进行了性质比较，发现其性能基本达到了欧盟生物柴油的标准。
- 3.2 以播娘蒿籽油为原料通过皂化反应制备出混合脂肪酸，然后通过冷冻结晶和尿素包合法成功分离出了亚麻酸，为下一步实验奠定了基础。
- 3.3 将分离出的亚麻酸进行了微胶囊化实验，其红外光谱图显示亚麻酸被 β -环糊精所包合。

附录

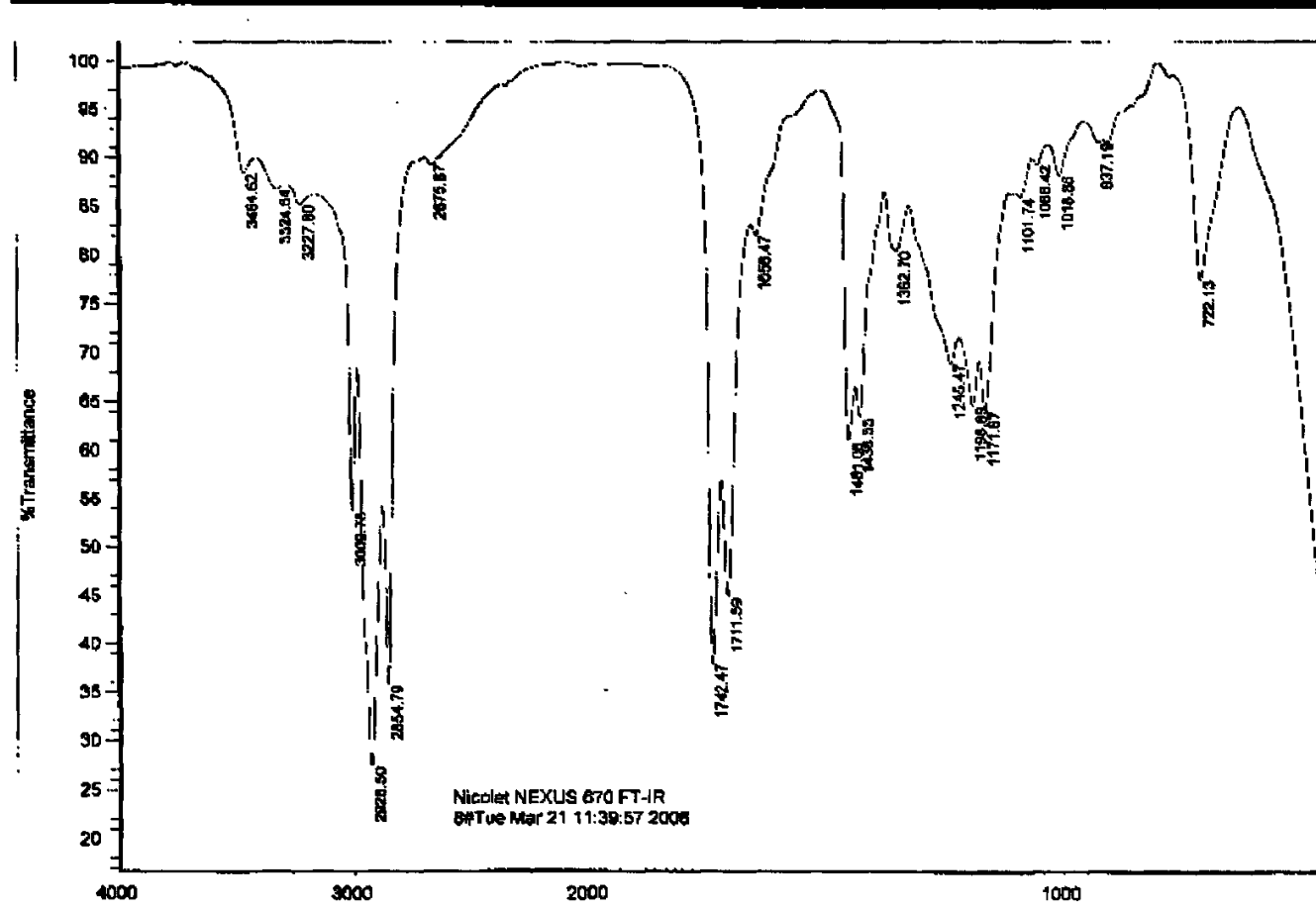
附录 1



附录 2



附录 3



附录 4

Peak Search									
Station	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Time	10:00	10:05	10:10	10:15	10:20	10:25	10:30	10:35	10:40
Altitude	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Direction	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Speed	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Temperature	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Humidity	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Pressure	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Wind Speed	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Wind Direction	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Cloud Cover	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Visibility	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Weather	100	105	110	115	120	125	130	135	140
Notes	100	105	110	115	120	125	130	135	140

附录 7

37-1464



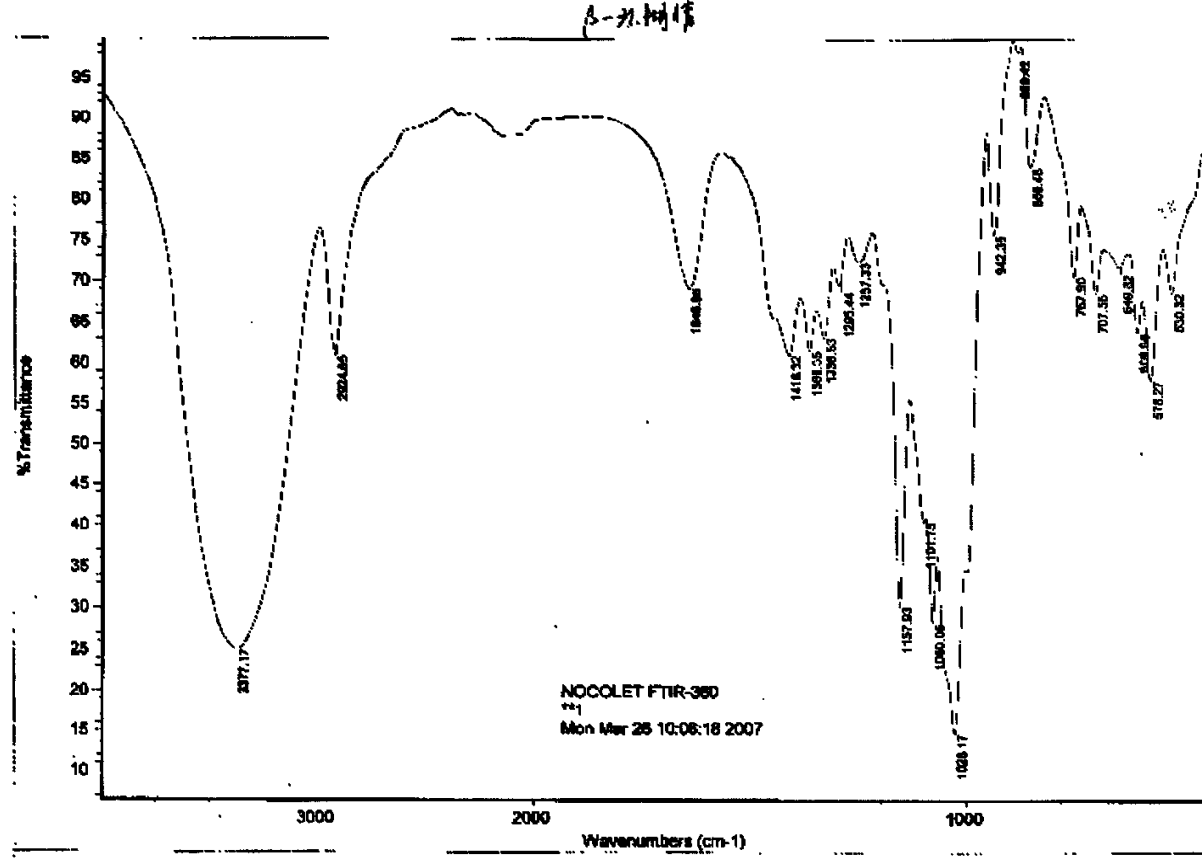
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Urea		4.712	1	001	1.2337	<1	223
		3.994	100	110	1.2205	<1	421
		3.617	22	101	1.1790	<1	313
		3.046	28	111	1.1064	<1	510
		2.828	8	200			
Rad. $\text{CuK}\alpha$ λ 1.540598 Filter Mono. d -sp Diff.		2.526	13	210			
Cut off 17.7 Int. Diffractometer $1/\lambda_{\text{max}}$		2.425	12	201			
Ref. McMurdie, H. et al., <i>Powder Diffraction Journal</i> , 1345 (1986)		2.354	3	002			
Sys. Tetragonal S.G. $P4_2/m$ (113)		2.227	5	211			
a 5.6518(4) b c 4.7068(6) A C 0.8328		2.1721	8	102			
α β γ Z 2 mp		2.0277	1	112			
Ref. Ibid.		1.9980	5	220			
D_x 1.327 D_m SS/POM $F_{220} = 57.8(.0100, 50)$		1.8993	6	221			
Color Colorless		1.7871	<1	310			
Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 25.0 C. The sample was NBS Standard Reference Material 912a. CAS#: 57-13-6. $\alpha(1_{\text{phs}}) = \pm 1$. The structure was determined by Vaughan and Donohue (1). Also called: carbamide. Tungsten used as internal standard. PSC: tP16. PDF 31-1979 Mendelssohn (2). To replace 28-2015 Swanson et al. (3). Structure references: (1) Vaughan, P., Donohue, J., <i>Acta Crystallogr.</i> , 8 530 (1952); (2) Mendelssohn, M., <i>Private Communication</i> ; (3) Swanson, H.E., Gilfrich, N.T., Cook, M.L., <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.</i> 539, 7 61 (1957).		1.7490	2	301			
		1.7232	2	212			
		1.6712	6	311			
		1.5609	1	003			
		1.5231	2	222			
		1.5118	3	103			
		1.4236	<1	312			
		1.3706	<1	410			
		1.3537	<1	401			
		1.3319	3	330			
		1.2638	<1	420			

34-1766

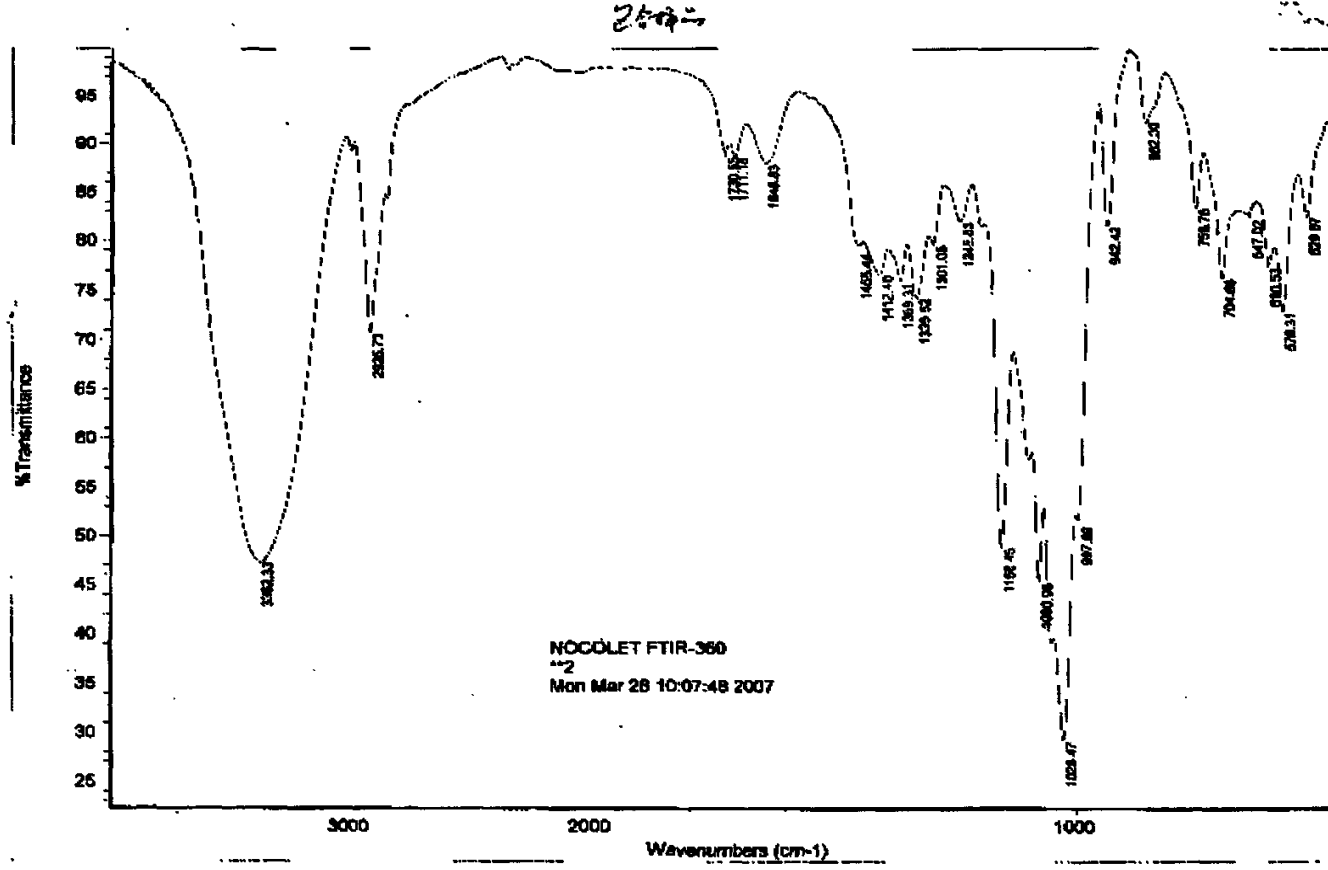
34-1767a

$\text{C}_{14.76}\text{H}_{41.52}\text{N}_{12}\text{O}_6$		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
(CH ₂) _{28.76} CO(NH ₂) ₂		12	11	100			
Polyethylene Urea Complex		98	1	101			
		46	15	102			
		431	100	110			
		385	75	111			
Rad. $\text{CuK}\alpha$ λ 1.5418 Filter Ni d -sp Diff.		356	50	200			
Cut off Int. Diffractometer $1/\lambda_{\text{max}}$		339	35	201			
Ref. Yokoyama, F. Munobe <i>Polymer Letters</i> 24 (1986) 765		329	4	112			
		326	30	103			
Sys. Hexagonal S.G. $P6_3$ (173)							
a 8.22 b c 11.03 A C 1.3406							
α β γ Z 2 mp 150 C							
Ref. Ibid.							
D_x 1.30 D_m SS/POM $F_{220} = 24(0.012, 9)$							
Color White							
This is a non stoichiometric inclusion compound. An α polymorph form is known to exist [Yokoyama, F., Munobe, <i>Polymer Letters</i> 19 91 (1981)]. Not used as internal standard.							

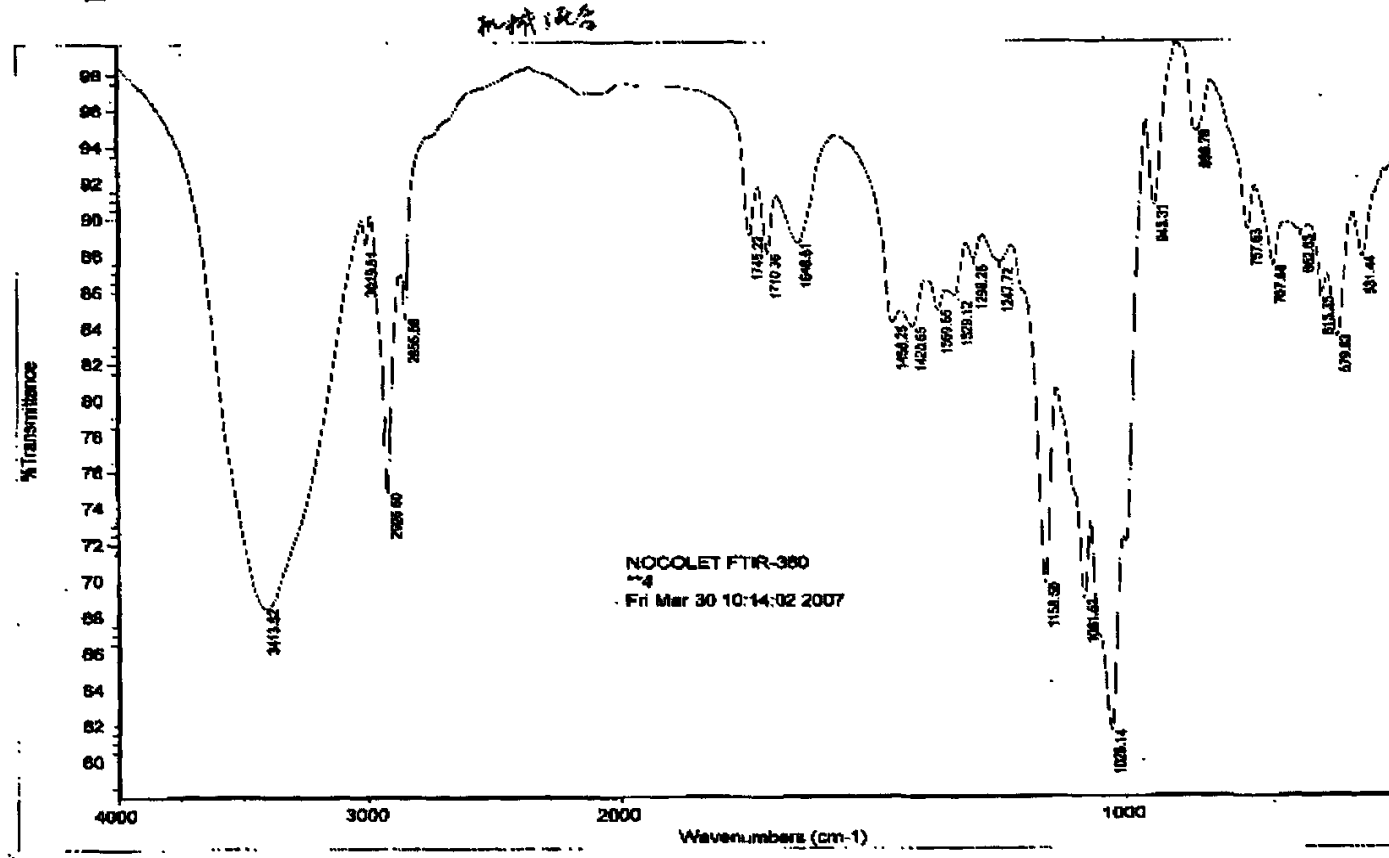
附录 8



附录 9



附录 10



致谢

本论文是在导师苏中兴副教授和李思政老师精心指导下完成的。衷心感谢导师多年来在工作、学习和生活等各方面给予的指导、建议、批评和帮助。所取得的成绩与导师为我创造的宽松的工作环境及对我工作的支持密不可分。导师严于律己、宽以待人的品质永远是我学习的榜样，导师唯实求真的科研态度必将激励我以后更努力的学习和工作。

在本论文的完成过程中，得到了许多老师帮助。感谢兰州大学刘相老师，以及测试中心的老师！

感谢李云东，张凯锋，娄光伟，陈泳师兄师姐，张丙伍，冯小强及刘建敏，李静，尹志华，李小芳，周云，胡艳华，刘耀斌师弟师妹的帮助，感谢赵培华及其4040所有同学的热情帮助！

感谢我的家人对我的理解和支持！

感谢在百忙之中为本论文进行审阅和答辩的各位老师！