

摘 要

亚麻籽富含多不饱和脂肪酸、蛋白质、氨基酸和膳食纤维等营养成分,最近的研究发现,亚麻籽还富含木脂素,因此,有人把亚麻籽称为“21 世纪的功能食品”。

由于亚麻籽中含有以生氰糖苷为主要成分的抗营养因子,限制了它在食品和饲料工业中的应用。本课题旨在研究亚麻籽的脱毒工艺和木脂素的提取工艺,并对工艺进行优化和建立动力学模型,以期为将来的生产提供理论依据。

研究了溶剂法、水煮法、烘烤法、蒸煮法、微波加热烘烤法及超临界二氧化碳萃取(SC-CO₂)法等 6 种加工工艺的脱毒效果。根据加水量不同考察了溶剂法中甲醇、乙醇和异丙醇各溶剂系统对生氰糖苷的去除效率,从经济性、安全性和脱毒效果的综合角度确定了最合适的溶剂系统,并确定了该系统的最佳工艺参数;在浸提实验的基础上,根据各工艺参数和生氰糖苷去除量之间的关系,确定了水煮法的最佳温度、最合适的溶剂倍量和浸提时间;考察了烘烤法中加工参数对实验指标的影响,确定了最佳烘烤时间和烘烤温度;通过试验、分析和评价,确定了蒸煮法的最佳时间和最适温度;根据微波输出功率和烘烤时间对脱毒效果的影响关系确定了二者的较优值;根据 SC-CO₂ 萃取法的脱毒效果和对木脂素的提取率确定了最佳温度和压力。

采用溶剂法和超临界二氧化碳萃取法提取亚麻籽木脂素。根据提取效力选定乙醇作为溶剂法的提取溶剂;根据木脂素得率确定了乙醇浓度、提取温度和提取时间的最佳值;使用了中空纤维超滤装置作为提取液的澄清设备,并建立了膜的渗透模型;选定乙醇作为超临界二氧化碳萃取法的夹带剂,并确定了合适的添加量和适宜的提取温度、提取压力及提取时间。

以 Peng-Robinson 状态方程为基础,建立了超临界二氧化碳萃取亚麻籽木脂素的状态方程模型,并以 Fick 第一定律为基础建立了超临界二氧化碳萃取亚麻籽木脂素的“核心收缩”,即萃取动力学模型;以 Fick 第一定律为基础建立了溶剂提取亚麻籽木脂素的动力学模型,所求得的模型在预测不同提取温度和浸提时间条件下亚麻籽木脂素的得率时具有绝对误差不超过 0.7%的预测精度。

以木脂素得率为试验指标,安排了二次正交回归旋转组合试验,得出了实验指标和各参数之间的回归模型,并以此为基础对溶剂法的工艺进行了优化,优化工艺条件为:乙醇浓度为 68.9%~82.1%,提取时间为 27~28 h,提取温度为 38~40℃。按照此条件提取,则木脂素得率有 95%的可能高于 8%;用统计寻优方法得到乙醇浓度为 70%、提取时间为 28 h、提取温度为 40℃时,木脂素得率最高为 9.25%;影响溶剂法木脂素得率的各因素的主次顺序依次为:提取时间、提取温度和乙醇浓度。超临界二氧化碳萃取亚麻籽木脂素的最优条件为压力 30MPa、温度 60℃、提取时间为 30 min,最高得率为 0.7615%。

研究了脱毒工艺和木脂素提取工艺对亚麻籽中营养成分的影响情况,并提出了亚麻籽木脂素的稳定化方法。

关键词: 亚麻籽, 脱毒, 木脂素, 提取, 工艺优化, 成分分析, 稳定化

Abstract

Flaxseed is abundant in many nutrients, such as polyunsaturated fatty acid, protein, amino acid and prandial fiber. The recent research proved that flaxseed is also the richest source of lignans. So it was reputed as “functional foodstuff of the 21 century”.

Because of the existence of cyanogenic glycoside (CG) and other anti-nutritional factors, the application of flaxseed in foodstuff and feedstuff is quantificationally restricted. The aim of this study was to investigate and optimize the detoxification and lignans-extraction technologies, model the process of extraction kinetics, in order to provide some experimental data and a theoretic basis for the development of value added flaxseed products.

The detoxification results of 6 kinds of processing methods, including solvent extraction (SE), water boiling, microwave roasting, oven roasting, autoclaving and supercritical CO₂ extraction (SCE), were investigated. According to the water quantity added into the sample matrix, the residual quantity of CGs obtained by methanol, ethanol and isopropanol were reviewed, so, the suitable solvent syetem was determined with regard to economy, safety and lignans recovery, and the optimal parameters for this system were also decided; based on extraction experiments, the optimal temperature, the suitable solvent-matrix ratio and extraction cycle were determined according to the influence of processing parameters on the residual quantity of CGs. The optimal parameters, such as processing temperature and cycle for both oven roasting and autoclaving, were determined by means of examination, analysis and evaluation. The suitable cycle and output power for microwave roasting, the optimal pressure and temperature for SCE were also determined according to the influence of processing parameters on the residual quantity of CGs.

SE and SCE methods were introduced to extract lignans from defatted flaxseed flour (DFF). The ethanol was chosen to serve as extraction solvent depending on the extraction effectiveness, and the optimal concentration, temperature and time were determined in terms of lignans recoveries therefrom; hollow-fiber Ultrafiltration (UF) devices was used to clarify the extracion solution and, the osmosis model was established. The ethanol was also chosen as the final modifier in SCE process because it was more effective than tetrahydrofuran. The suitable tret, temperature, pressure and cycle were determined for the SCE method.

Based on Peng–Robinson equation of state (PR-EOS), the EOS was established and extracting process was modelled for SCE; derived from Fick’ law, the “core shrinking” model for SCE and the kinetic model for SE were established, and the prediction precision of absolute error for the latter was less than 0.7% at all circumstances in this experiment.

With the recovery of lignans as experimental indexes, the quadratic orthogonal regression experiments were designed, and the regressive equations concerning the experimental indexes and experimental parameters were obtained for both SE and SCE, what’ more, the extraction technology was optimized for SE on the basis of regressive equation. The optimal conditions for SE were ethanol concentration, 68.9~82.1%; extracting cycle, 27~28 h; extracting temperature, 38~40℃. Extraction according to the optimal conditions mentioned above, the recoveries of lignans obtained from DFF will

reach more than 8% with a possibility of 0.95; the recovery will come to a head of 9.25% with a condition of ethanol concentration 70%, extraction time 28 h and extraction temperature 40°C obtained by means of statistic excellence-hunt method. According to the influence of experimental parameters on recoveries of lignans for SE, the order of parameters is, extracting time > extracting temperature > ethanol concentration. The optimal conditions for SCE were pressure, 30 Mpa; extracting time, 30 min; extracting temperature, 60°C.

The influences of detoxification and lignans-extraction technologies on nutritional components in flaxseed were also investigated and analysed; a stabilization method for flaxseed lignans was propositionally suggested.

Key words: flaxseed, detoxification, lignans, extraction, kinetic model, component analysis, stabilization

目 录

└─┬─文摘

└─┬─英文文摘

└─┬─独创性声明和关于论文使用授权的说明

└─┬─第一章绪论

└─┬─┬─1.1 研究的目的和意义

└─┬─┬─1.2 国内外研究进展

└─┬─┬─┬─1.2.1 亚麻籽脱毒

└─┬─┬─┬─1.2.2 木脂素提取

└─┬─┬─┬─1.2.3 浸提动力学过程

└─┬─┬─1.3 存在的问题

└─┬─┬─┬─1.3.1 脱毒方法存在的问题

└─┬─┬─┬─1.3.2 亚麻籽木脂素提取方法存在的问题

└─┬─┬─┬─1.3.3 亚麻籽木脂素提取建模方面存在的问题

└─┬─┬─1.4 研究内容和方法

└─┬─┬─┬─1.4.1 亚麻籽脱毒工艺的研究

└─┬─┬─┬─1.4.2 木脂素提取工艺的研究

└─┬─┬─┬─1.4.3 亚麻籽木脂素提取动力学模型的建立

└─┬─第二章亚麻籽脱毒工艺研究

└─┬─┬─2.1 生氰糖苷及其毒性机理

└─┬─┬─2.2 亚麻籽脱毒工艺

└─┬─┬─┬─2.2.1 溶剂法

└─┬─┬─┬─2.2.2 水煮法

└─┬─┬─┬─2.2.3 烘烤法

└─┬─┬─┬─2.2.4 蒸煮法

└─┬─┬─┬─2.2.5 微波加热法

└─┬─┬─┬─2.2.6 超高压法

└─┬─┬─2.3 几种脱毒方法的比较

└─┬─┬─2.4 本章小结

└─┬─第三章亚麻籽木脂素提取工艺研究

└─┬─┬─3.1 植物雌激素简介

└─┬─┬─3.2 溶剂法

└─┬─┬─┬─3.2.1 仪器设备及试验方案

└─┬─┬─┬─3.2.2 实验结果与分析

└─┬─┬─┬─3.2.3 中空纤维超滤装置过滤木脂素提取液

└─┬─┬─3.3 超临界 CO₂ 萃取法

└─┬─┬─┬─3.3.1 超临界 CO₂ 萃取的原理及夹带剂的作用

└─┬─┬─┬─3.3.2 超临界 CO₂ 萃取的优点及缺点

└─┬─┬─┬─3.3.3 仪器设备及实验方案

└─┬─┬─┬─3.3.4 结果与分析

└─┬─┬─3.4 亚麻籽木脂素的高效液相色谱分析

└─┬─┬─┬─3.4.1 材料与方法

3.4.2	结果与分析	12
3.5	本章小结	13
4	第四章亚麻籽木脂素提取模型的建立	14
4.1	前言	14
4.2	超临界流体萃取模型	15
4.2.1	超临界流体萃取平衡模型	15
4.2.2	超临界萃取动力学模型	16
4.3	溶剂提取动力学模型	17
4.3.1	模型的建立	17
4.3.2	动力学模型求解	18
4.4	亚麻籽木脂素提取动力学模型的验证	19
4.5	本章小结	20
5	第五章亚麻籽木脂素提取工艺优化	21
5.1	亚麻籽木脂素提取工艺的优化	21
5.1.1	溶剂法提取木脂素的工艺优化	21
5.1.2	超临界 CO ₂ 萃取法提取亚麻籽木脂素的工艺优化	22
5.2	木脂素提取回归模型分析讨论	23
5.2.1	溶剂法提取木脂素的回归模型分析讨论	23
5.2.2	超临界萃取法提取木脂素的回归模型分析讨论	24
5.3	本章小结	25
6	第六章亚麻籽有效成分分析及木脂素稳定化方法的提出	26
6.1	加工工艺对亚麻籽粉中营养成分的影响	26
6.1.1	溶剂法脱毒后亚麻籽中的成分评价	26
6.1.2	水煮法脱毒后亚麻籽粉中的成分评价	27
6.1.3	烘烤法脱毒后亚麻籽粉中的成分评价	28
6.1.4	微波烘烤法脱毒后亚麻籽粉中的成分评价	29
6.1.5	超临界二氧化碳萃取后亚麻籽粉中的成分评价	30
6.2	亚麻籽木脂素稳定化方法	31
6.2.1	亚麻籽木脂素稳定化方法概述	31
6.2.2	木脂素稳定化方法的特点	32
6.2.3	木脂素稳定化方法的具体实验步骤	33
6.2.4	结果与分析	34
6.3	本章小结	35
7	第七章结论与建议	36
7.1	主要结论	36
7.2	本研究的创新之处	37
7.3	建议	38
	参考文献	39
	个人简介	40
	附录	41
	致谢	42

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其它人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国农业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：柳宏志

时间：2005 年 6 月 11 日

关于论文使用授权的说明

本人完全了解中国农业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同意中国农业大学可以用不同方式在不同媒体上发表、传播学位论文的全部或部分内容。

(保密的学位论文在解密后应遵守此协议)

研究生签名：柳宏志

时间：2005 年 6 月 11 日

导师签名：毛书怀

时间：2005 年 6 月 20 日

第一章 绪 论

1.1 研究的目的和意义

亚麻 (*linum usitatissimum*) 又称胡麻, 是最古老的作物之一, 原产于波斯湾、黑海及里海。亚麻有麻用亚麻和油用亚麻之分, 前者是一种纤维植物, 后者则是一种重要的油料作物。亚麻果实为蒴果, 球形, 长 6~8 mm, 直径 6~7 mm, 顶端五瓣裂开, 种子约 10 粒。亚麻籽呈扁卵形, 具光泽, 褐色 (图 1-1), 千粒重 3~5 g。亚麻籽产量约居世界油料作物产量的第七位, 主产区为加拿大、阿根廷、美国、中国、印度等国家^[1]。我国 2003 年种植面积为 39 万公顷, 亚麻籽产量 42.5 万吨^[2], 主要在青海、宁夏、内蒙、东北三省等地区。

亚麻籽由种皮、内胚乳和胚三部分组成, 全籽含油量 30%~40%, 含蛋白 20% 左右。亚麻籽油中绝大部分为 α -亚麻酸、亚油酸、油酸等不饱和脂肪酸 (表 1-1)。研究表明^[3], 每人每日摄取 50 g 生亚麻籽粉或 20 g 亚麻油, 其血浆中 α -亚麻酸变化与摄入 12 g α -亚麻酸相同, 这说明亚麻籽粉中 α -亚麻酸的含量确实很高。因此, 亚麻籽被认为是 α -亚麻酸丰富的膳食来源。在北美, 亚麻籽被用于生产各种健康或保健食品, 如被少量添加在谷类食物和各种焙烤食品中, 以增强食品的保健作用^[3,4]。Cunnane (1993) 对亚麻酸在人体中的营养功能作了较全面的研究, 结果表明, 食用亚麻籽可提高血浆和红血球脂肪中的 α -亚麻酸和长链 ω -3 脂肪酸含量, 还可提高尿中硫氰酸 (盐) 的排泄量, 血清总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇的含量也有不同程度的降低^[5]。



Fig. 1-1A flaxseed
图 1-1A 亚麻籽



Fig. 1-1 B Amplified flaxseed
图 1-1B 麻籽放大图

表 1-1 亚麻油中的不饱和脂肪酸含量^[3]
Table 1-1 Content of unsaturated fatty acids in flaxseed oil

样品	α -亚麻酸 (%)	亚油酸 (%)	油酸 (%)
样品一	53.6 $\pm$ 0.3	22.7 $\pm$ 0.4	16.9 $\pm$ 0.2
样品二	54.8 $\pm$ 0.2	23.0 $\pm$ 0.2	16.4 $\pm$ 0.3
样品三	55.8 $\pm$ 0.3	21.2 $\pm$ 0.3	15.3 $\pm$ 0.3

研究表明, 亚麻籽具有以下保健功能^[4]:
亚麻籽有助于减少心血管疾病的危险。亚麻籽中含有 ALA (α -亚麻酸), 膳食纤维和木脂素,

第一章 绪 论

1.1 研究的目的和意义

亚麻 (*linum usitatissimum*) 又称胡麻, 是最古老的作物之一, 原产于波斯湾、黑海及里海。亚麻有麻用亚麻和油用亚麻之分, 前者是一种纤维植物, 后者则是一种重要的油料作物。亚麻果实为蒴果, 球形, 长 6~8 mm, 直径 6~7 mm, 顶端五瓣裂开, 种子约 10 粒。亚麻籽呈扁卵形, 具光泽, 褐色 (图 1-1), 千粒重 3~5 g。亚麻籽产量约居世界油料作物产量的第七位, 主产区为加拿大、阿根廷、美国、中国、印度等国家^[1]。我国 2003 年种植面积为 39 万公顷, 亚麻籽产量 42.5 万吨^[2], 主要在青海、宁夏、内蒙、东北三省等地区。

亚麻籽由种皮、内胚乳和胚三部分组成, 全籽含油量 30%~40%, 含蛋白 20% 左右。亚麻籽油中绝大部分为 α -亚麻酸、亚油酸、油酸等不饱和脂肪酸 (表 1-1)。研究表明^[3], 每人每日摄取 50 g 生亚麻籽粉或 20 g 亚麻油, 其血浆中 α -亚麻酸变化与摄入 12 g α -亚麻酸相同, 这说明亚麻籽粉中 α -亚麻酸的含量确实很高。因此, 亚麻籽被认为是 α -亚麻酸丰富的膳食来源。在北美, 亚麻籽被用于生产各种健康或保健食品, 如被少量添加在谷类食物和各种焙烤食品中, 以增强食品的保健作用^[3,4]。Cunnane (1993) 对亚麻酸在人体中的营养功能作了较全面的研究, 结果表明, 食用亚麻籽可提高血浆和红血球脂肪中的 α -亚麻酸和长链 ω -3 脂肪酸含量, 还可提高尿中硫氰酸 (盐) 的排泄量, 血清总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇的含量也有不同程度的降低^[5]。



Fig. 1-1A flaxseed
图 1-1A 亚麻籽



Fig. 1-1 B Amplified flaxseed
图 1-1B 麻籽放大图

表 1-1 亚麻油中的不饱和脂肪酸含量^[3]
Table 1-1 Content of unsaturated fatty acids in flaxseed oil

样品	α -亚麻酸 (%)	亚油酸 (%)	油酸 (%)
样品一	53.6 $\pm$ 0.3	22.7 $\pm$ 0.4	16.9 $\pm$ 0.2
样品二	54.8 $\pm$ 0.2	23.0 $\pm$ 0.2	16.4 $\pm$ 0.3
样品三	55.8 $\pm$ 0.3	21.2 $\pm$ 0.3	15.3 $\pm$ 0.3

研究表明, 亚麻籽具有以下保健功能^[4]:
亚麻籽有助于减少心血管疾病的危险。亚麻籽中含有 ALA (α -亚麻酸), 膳食纤维和木脂素,

它们都可以防止心血管疾病,然而多数涉及亚麻籽和心血管疾病的研究都集中于 ALA。一些流行病学的研究表明 ALA 对与心脏有关的疾病具有有益作用。多重危险因素干扰试验表明 ALA 的摄入量与冠心病、心血管疾病及其它干扰引起的死亡率呈负相关关系。

对实验动物和人体进行的研究证明 ALA 对心脏有保护作用。Jacob 于 1997 年对动物进行了研究,把 ALA 添加到实验鼠食物中,可通过抑制动脉粥样化沉积物的形成而有效地延长其生命周期。血液中胆固醇过多是动脉粥样化的主要危险因素,而动脉粥样化则常常引起心脏病。动脉粥样化的特点是脂肪在动脉内壁上沉积,这种沉积可产生动脉阻滞从而阻止血液流回心脏。据 1984 年的脂质研究临床程序显示:总胆固醇降低 1%则冠心病的发病率可降低大约 2%^[6]。Sim 等人对动物和人体进行了实验研究,其结果证明食用亚麻籽后可降低血浆中的胆固醇水平^[7]。Cunnane 1993 年对 9 名妇女进行了实验,结果显示:每天食用 50 g 亚麻籽粉,食用 4 周以后总胆固醇和有害的低密度脂蛋白(LDL)胆固醇分别降低了 9%和 18%^[8]。Chan 等人在 1991 年对雄性大鼠进行了试验,其结果显示 ALA 在降低胆固醇水平方面同油酸和亚油酸一样有效,而后两者已被证实具有降低人体胆固醇的能力^[9]。ALA 还显示出抗心率不齐的功能,而心率不齐是导致心肌梗塞死亡的首要原因。所有这些研究都说明 ALA 具有抗心血管疾病的能力,当然,有必要进行进一步的临床试验以评估亚麻籽减少心血管疾病危险的潜力。

除了减少胆固醇水平以外,亚麻籽还可以通过改变炎症反应而防止动脉粥样化。亚麻籽可以抑制引起炎症的花生四烯酸衍生的二十烷类化合物和血小板活化因子之类的脂质调节素的产生。Hall 在 1993 年的报道指出:亚麻籽的抗炎作用归因于其中的 ALA 成分^[10]。

公认的食用亚麻籽具有抗癌、雌激素和抗雌激素作用是由于其中存在着植物雌激素。已经发现亚麻籽中含有木脂素类型的植物雌激素,其主要成分是开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷(SDG)(分子式为 $C_{30}H_{46}O_{16}$, MW=662),还含有许多其它的木脂素,如马台树脂醇,异落叶松树脂醇和松脂醇等^[11]。

木脂素是一类由双分子苯丙素合成的天然酚类化合物,绝大多数通过侧链 β -碳原子聚合而形成。木脂素广泛分布于植物界及多种食物之中,尤其是在整粒的谷物和豆类之中,一般以植物的木质部与树脂中存在的较多,故称为木脂素。尽管许多植物和食物中都含有木脂素,但在亚麻籽中的含量最高(见表 1-2)。SDG 和它的糖苷配基开环异落叶松树脂酚(SECO)是主要哺乳动物木脂素肠二醇(END)和肠内脂(ENL)的前体,肠二醇和肠内脂是在食用亚麻籽后的粪便中发现的(它们之间的转换过程见图 1-2)。

木脂素,尤其是哺乳动物木脂素肠内脂和肠二醇(ENL 和 END)已经显示出具有抗癌的特性,对早期结肠癌和乳腺癌具有预防作用,并且对肾功能障碍具有潜在的疗效。对绝经妇女而言,木脂素还可降低其血清低密度脂蛋白(LDL)胆固醇的密度,并可减缓更年期综合症^[12]。

木脂素可以干扰荷尔蒙代谢,预防荷尔蒙敏感性乳腺癌、子宫癌和前列腺癌。人群研究结果显示^[13]:同日本人和中国人相比,西方人患乳腺癌、子宫内膜癌和前列腺癌的危险更大,因为日本人和中国人的食物中含有更多的植物雌激素。报道说木脂素能刺激性荷尔蒙结合血球蛋白(SHBG)的合成,与雌激素受体在 SHBG 中结合,替代雌激素和睾丸激素。因为在乳腺癌细胞中发现了 SHBG,因而可以证明木脂素与 SHBG 的结合可能会干扰雌激素依赖性肿瘤的生长。

人体实验研究表明:食用亚麻籽的抗癌作用包括增加尿中雌激素的排泄、减少上皮细胞增殖和哺乳动物组织细胞核失常以及哺乳动物肿瘤的增长速率。另外,亚麻籽还可以通过增加盲肠的

β-葡萄糖苷酸酶而预防结肠癌^[14]。

表 1-2 不同食品和植物中木脂素的含量^[15]
Table 1-2 Levels of lignans in different food plant products

植物源	木脂素	含量 (mg/kg,干重)	文献
亚麻籽 (Flaxseed)	SECO ^a	3699	Mazur et al., 1996
	马台树脂醇(MAT)	10.9	——
	马台树脂醇(MAT)	7-28.5 ^b	Kraushofer and sontag, 2002
芝麻籽 (Sesame seed)	SDG	11900-25900 ^c	Eliasson et al., 2003
	芝麻素(Sesamin)	1457-8852 ^d	Namiki, 1995
	芝麻酚林 (sesamol in)	1235-4765 ^d	
谷类 (Cereals)	SECO	0.1-1.3	Mazur and Adlercreutz, 1998
	马台树脂醇(MAT)	0-1.7	
豆类 (Legumes)	SECO	0-15.9	Mazur et al., 1998 ^a
	马台树脂醇(MAT)	0-2.6	
蔬菜 (Vegetables)	SECO	0.1-38.7	Mazur and Adlercreutz, 1998
	马台树脂醇(MAT)	痕量-0.2	
水果 (Fruits)	SECO	痕量-30.4	Mazur, 1998
	马台树脂醇(MAT)	0-0.2	Mazur and Adlercreutz, 1998
浆果 (Berries)	SECO	1.4-37.2	Mazur et al., 2000
	马台树脂醇(MAT)	0-0.8	
茶叶 (Tca)	SECO	15.9-81.9	Mazur et al., 1998 ^b
	马台树脂醇(MAT)	1.6-11.5	

a 通过酶水解或酸水解得到；b 未说明是鲜重还是干重；c 由碱水解得到；d 在油中

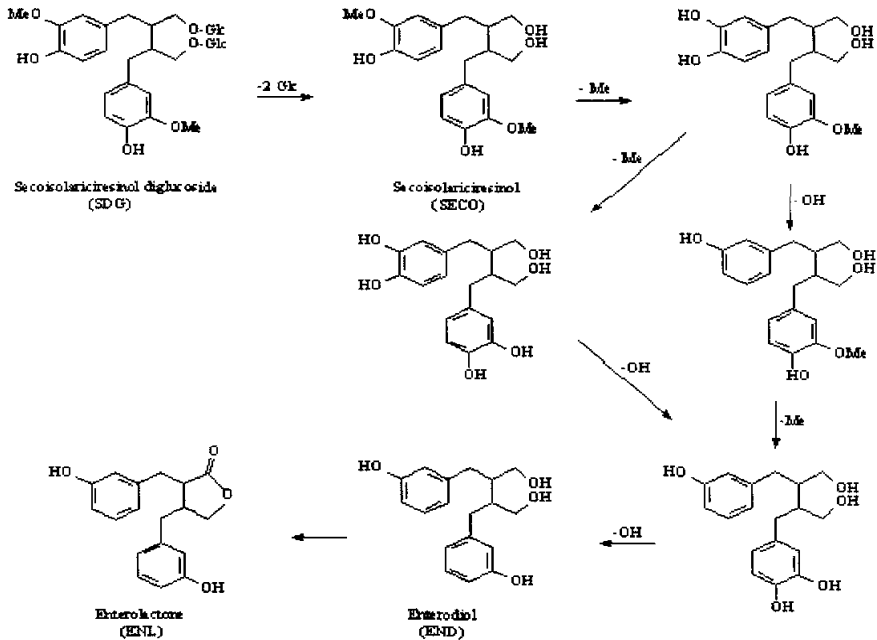


Fig. 1-2 Transform process of SDG to END and ENL.

图 1-2 开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷（SDG）与肠二醇（END）和肠内脂（ENL）的转换过程

表 1-3 亚麻籽中的营养成分及含量^[16]
Table 1-3 Nutritional components and their contents in flaxseed

营养成分 (Nutriments)	单 位 Units	含 量 (%) Content (%)	营 养 成 分 Nutriments	单 位 Units	含 量 (%) Content (%)
能量 (Energy)	kJ	2059	铁 (Iron)	mg	8.3
蛋白质 (Protein)	g	19.5	铜 (Copper,Cu)	mg	1.1
总脂质 (Total lipid)	g	34.0	锌 (Zinc,Zn)	mg	4.2
膳食纤维 (Dietary fiber)	g	27.9	锰 (Manganese, Mn)	mg	3.3
灰分 (Ash)	g	3.5	维生素 A (V-A)	IU	0.0
水 (Water)	g	8.8	维生素 E (V-E)	mg	5.0
钾 (Potassium, K)	mg	681.0	维生素 B ₆ (V-B ₆)	mg	0.9
钙 (Calcium, Ca)	mg	199.0	维生素 B ₁₂ (V-B ₁₂)	mg	0.0
镁 (Magnesium, Mg)	mg	362.0	维生素 C (V-C)	mg	1.3
磷 (Phosphorus, P)	mg	498.0	维生素 B ₁ (Thiamin)	mg	0.2

亚麻籽的其它功能包括：调节免疫反应、治理狼疮肾炎、治疗风湿性关节炎、预防骨质疏松症和糖尿病、增强肠胃功能等。

亚麻胶又称富兰克胶 (Flaxseed gum)，存在于亚麻籽壳中，其含量随亚麻籽品种的不同而差异较大，一般为 10%~15%。纯亚麻胶是一种白色粉末，实验室提取的亚麻胶由于含有蛋白质、亚麻色素等杂质而呈微黄色。亚麻胶是一种多糖混合物，能够缓慢地吸水形成一种具有一定粘度的分散体系。

亚麻胶最初应用于石油钻井业。近年来，随着对亚麻胶性质的逐步了解，人们发现，亚麻胶是一种以多糖为主，含有少量蛋白质和矿物元素的天然高分子植物胶，具有粘性、高持水性、优良的乳化性、发泡性以及稳定性等多种功能特性，可广泛应用于食品、日用化工、制药等行业。在食品中，亚麻胶主要用作功能性食品添加剂，如用作增稠剂、稳定剂、乳化剂或发泡剂等。比如，亚麻胶具有与阿拉伯胶类似的特性，可以取代阿拉伯胶作为乳浊液的稳定剂^[17]；在焙烤食品中，可作为糕点、面包等的改良剂，增加保水性和膨胀性，并延长货架期^[18, 19, 20]；在香肠^[21]、罐头鱼沙司或肉糜^[22]中起保水、乳化及提高粘弹性等作用；在汽水中可作为泡沫稳定剂，在果汁饮料中作增稠剂，在蛋白饮料中作为乳化稳定剂，如葵仁乳^[23]；在冰淇淋中可起到增稠、乳化及稳定等作用，在冰淇淋中加入 0.3% 的亚麻胶，使样品起泡性能变得很好，组织状态细腻，形体润滑松散，有一定的膨胀率，脂肪、乳化稳定剂和蛋白分布均匀^[24,25]；亚麻胶还可与其它凝胶剂复配制糖块，如亚麻胶琼脂复合软糖^[26]。此外，亚麻胶还是一种良好的膳食纤维，具有减肥美容及营养保健等作用，在降低糖尿病和冠状动脉心脏病的发病率、防止结肠癌和直肠癌、减少肥胖病的发生率等方面，也有一定作用，可以用于制作营养保健食品^[5, 27, 28, 29, 30]。作为一种新型的食品添加剂，亚麻胶不仅是一种无毒无刺激天然制品，符合绿色食品的要求，还对敌杀死、氯化汞、氟乙酰胺、三氧化二砷、敌百虫等五种毒物有显著的解毒作用^[12]，具有广泛的潜在用途。

另外，亚麻籽中还富含蛋白质，可作为食品和动物饲料的原料，亚麻籽中的营养成分见表 1-3。

但是，亚麻籽中也含有一些抗营养因子^[31, 32, 33, 34]，如植酸、生氰糖苷、抗吡多醇因子（抗维生素 B₆）和致甲状腺肿素等。亚麻胶因影响饲料中营养成分的吸收，同样被归为抗营养因子。这些抗营养因子，尤其是生氰糖苷和抗维生素 B₆ 的存在限制了亚麻籽在食品和家禽饲料配方案

面的应用。然而, 抗维生素 B₆ 的反面作用可通过补充维生素 B₆ 而得到抑制, 因此, 人们做了许多的尝试去除亚麻籽粉中的生氰化合物。

本研究的目的是找到合适的亚麻籽脱毒工艺和木脂素提取工艺, 并对木脂素的提取工艺进行优化, 找到最佳提取工艺, 同时对提取动力学进行研究, 为工业生产提供经验数据和理论基础, 为亚麻籽的综合利用创造条件。

1.2 国内外研究进展

1.2.1 亚麻籽脱毒

1985 年, Madhusudhan 等人提出了用水煮的方法给亚麻籽脱毒^[35]。水煮法的基本步骤是: 脱脂亚麻籽粉加入沸水中, 粉与水的比例为 1:5 (w/w)。在沸腾状态下连续煮 15 min。当浆状物冷却到 50℃ 时, 再加入 15 倍于亚麻籽粉重量的水, 使粉与水的总比例达到 1:20。浆液在 12000 r/min 的转速下离心分离, 得到的浆体在 40℃ 下真空干燥, 然后过筛。这种脱毒方法可以达到令人满意的脱毒效果。

1993 年, Wanasundara 提出了“溶剂法”^[36]。该方法以甲醇、乙醇、异丙醇和氨、水、正己烷等溶剂相混合组成不同的溶剂系统对亚麻籽粉进行提取, 在提取油脂的同时也进行了脱毒。试验结果表明: 对生氰糖苷最有效的提取条件是当极性相为含有 10% (w/v) 氨的 95% (v/v) 的甲醇时, 可以将亚麻籽粉中的生氰糖苷去除 50% 以上。再加入一定量的水可以提高生氰糖苷的去除率。而且, 增加提取次数也可有效地提高生氰糖苷的去除率。

Dingyuan Feng 等人在 2003 年发表的题为“Effectiveness of different processing methods in reducing hydrogen cyanide content of flaxseed”的文章中对加压蒸煮法、微波法、高温高压挤压法及烘烤法的脱毒效果进行了比较^[37]。所采用的几种加工方法都能对亚麻籽进行脱毒, 但各种方法的效力不同。在不影响营养成分的前提下, 微波加工法对生氰糖苷的去除效力是最高的。相比之下, 烘干法对生氰糖苷的去除效果最差。虽然增加溶剂提取次数才能达到好的脱毒效果, 但溶剂加工法比微波加工法更易于实现规模化生产。高温高压挤压法虽然略优于烘干法, 但需要专用设备。

1998 年, 张建华等人用水煮法和正己烷—极性溶剂浸出脱毒法对亚麻籽进行了脱毒研究^[38]。研究表明: 水煮法具有良好的脱毒效果, 但对其中的蛋白质和氨基酸有一定的影响。蛋白质分子发生解离, 低分子蛋白质含量有所提高。水煮后, 因蛋白变性和抗营养因子的去除使体外消化率由 61% 提高到 84%, 但可利用赖氨酸下降了 30%。对正己烷—极性溶剂浸出脱毒法而言, 极性溶剂为醇类 (甲醇、乙醇、异丙醇) 并在极性溶剂中添加适量的氨水或 NaOH (较氨水更安全) 有利于提取生氰糖苷。水和氨的添加量增加则亚麻籽粕中蛋白质的含量增加, 生氰糖苷的去除更彻底。但水的量达到 50% 以上时, 提取粕呈凝胶状, 较难与溶剂分离, 使粕的得率和蛋白质的含量下降。一般 10% 的水和 5%~10% 的氨即可有效去除粕中生氰糖苷, 再提高其添加量则无实际意义。生氰糖苷的去除受静置时间和溶剂比的影响, 多次提取去除更彻底, 其处理粕甚至可以用于食品中。甲醇—氨—水组成的溶剂系统可有效地提取可溶性酚酸醚和不溶性 (结合) 酚酸, 但不能有效地去除游离酚酸。

1.2.2 木脂素提取

1.2.2.1 溶剂法

自从 1926 年人们首次发现植物雌激素以来,到目前为止已经发现了几百种植物雌激素。作为植物雌激素的一种,木脂素因其具有抗肿瘤、抗有丝分裂、抗氧化、抗滤过性病原体、弱雌性激素、抗雌性激素等活性而越来越受到人们的重视。开环异落叶松树脂醇二葡萄糖苷(SDG)是亚麻籽中一种主要的木脂素(分子式为 $C_{30}H_{46}O_{16}$, $MW=662$),1956 年由 Bakke 等人首先从亚麻籽中分离出来。尽管人们发现木脂素具有 2,3-取代的二-1,4-苯甲基丁烷(di-1,4-benzylbutane)结构(SDG 的结构见图 1-3),并且以长链聚合体的形式存在于食物和其它植物中^[6],但它的结构至今还没有完全确定。由于亚麻籽是公认的最丰富的木脂素来源,所以它日益受到人们的关注。因而,在近儿年内许多学者相继开发出提取亚麻籽木脂素的不同的方法。

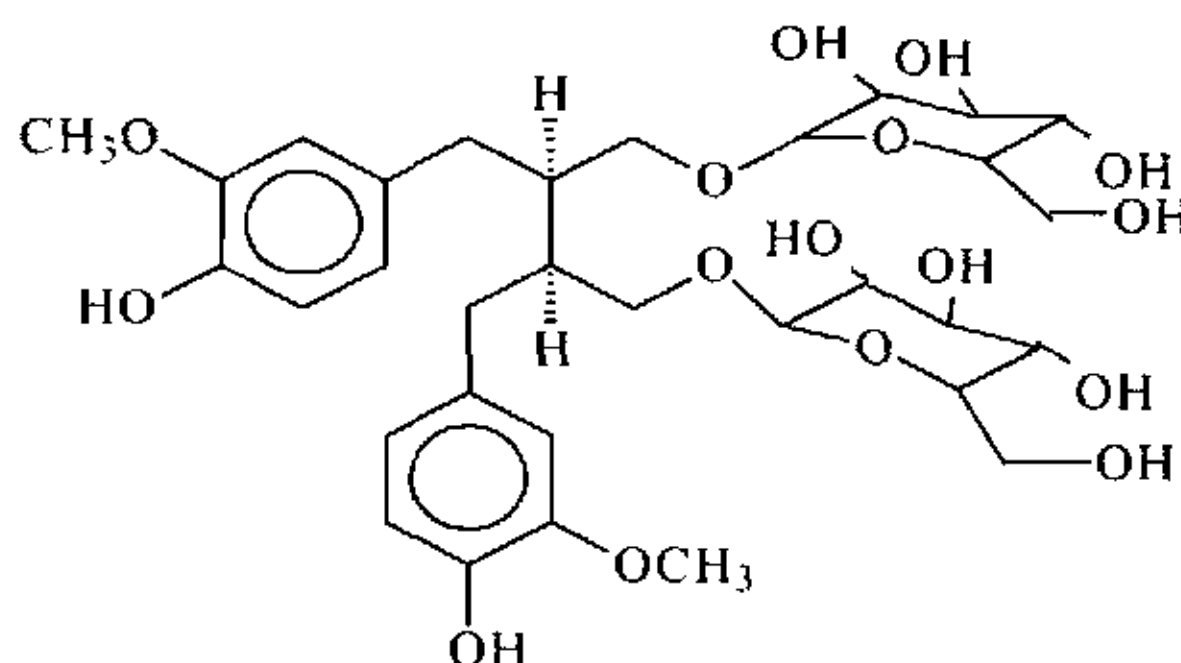


Fig. 1-3 Structure of SDG

图 1-3 开环异落叶松树脂醇二葡萄糖苷(SDG)的分子结构

1995 年,Westcott 等人提出了一种从亚麻籽中提取木脂素的方法。用脂肪族醇(甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等)溶剂从脱脂亚麻籽中把木脂素提取到醇溶剂中。从富集木脂素的醇溶液中分离掉残余固体,再把该溶液通过去除溶剂而浓缩。木脂素浓缩物经碱催化水解,使木脂素从复杂的形式中释放出来。得到的浓缩物先用液/液分离法富集木脂素,再用离子交换树脂进一步富集,最后用色层析法(层离法)分离得到纯度大于 90%的木脂素。采用该法可使脱脂亚麻籽中木脂素的提取率达到 20 mg/g^[39]。

1999 年,美国芝加哥伊利诺斯大学药物学院的 Sheng-Xiang Qiu 等人提出了如下分离方法^[6]:脱脂亚麻籽用二氧杂环乙烷和乙醇按 1:1 的比例配成的溶液提取 24 h。溶剂蒸发后得到的浅黄色粉末在含有甲醇钠的无水甲醇中搅动 48 h,得到的混合物在真空下浓缩得到浆体。该浆体用 5%的 H_2SO_4 (pH=3) 酸化,并用 $CHCl_3$ 和水饱和的正丁醇分离 3 次。正丁醇层合并后在真空下浓缩,然后用于硅胶柱层析。先用 $CHCl_3$ -MeOH- H_2O 洗脱,接着用逐渐增加极性(0%~20% MeOH)的 $CHCl_3$ /MeOH 混合物进行梯度洗脱,最后分别得到开环异落叶松树脂醇二葡萄糖苷(SDG)、茨非素和松脂醇二葡萄糖苷等成分。

2001 年,德国的 Brunswick 大学食品化学研究所的 Andreas Degenhardt 等人提出用“高速逆流色谱法(HSCCC)”从亚麻籽中分离木脂素 SDG^[7]。其基本过程是:将一定量的亚麻籽磨成粉,室温下在 400 mL (正)己烷中脱脂。脱脂的亚麻籽粉于室温下用 600 mL 甲醇-水(70:30, v/v)提取 2 h。提取物用 Buchner 过滤器过滤,在真空条件下蒸发至干,再经冻干得到 9.8 g 褐色(棕色)粉末。冻干物于室温下用 200 mL 1M 的 NaOH 溶液水解 3 h,溶液用稀盐酸中和,然后用安伯莱特(Amberlite) XAD-2 柱(70cm×4 cm)层析,用 2 L 水冲洗后,含木脂素的部分用 500 mL

甲醇洗脱。进行 HSCCC 分离之前, 洗出液在真空状态下蒸发, 然后冻干。冻干后的提取物用高速逆流色谱仪器 (Baltimore, MD, USA) 进行分离。冻干物溶解后注入系统中。用于 SDG 分离的溶剂系统组成为: *tert.*-butylmethyl ether-*n*-butanol-acetonitrile-water (1:3:1:5)。分离后的 SDG 用高效液相色谱 (HPLC) 测定纯度, 用质谱 (MS) 和核磁共振 (NMR) 法识别其结构。

2002 年, 荷兰 Unilever 研究开发中心的 J. Fritsche 等人提出了“在线液相色谱—核磁共振光谱—质谱耦合法 (LC-NMR-MS)”用于从亚麻籽中分离和分析 SDG。100 g 亚麻籽粉加入到装有甲醇水溶液 (75:25, v/v) 的烧杯中, 在 65℃ 下连续搅拌 24 h。接着将提取物用滤纸过滤以去除不溶性物质。粗提物用真空蒸发的方法进行浓缩, 浓缩物用 0.3 M 的 NaOH (按 1:1 的比例, w/w) 进行水解。水解后, 用冰醋酸对提取物进行中性化处理 (pH 值调至 6), 再用双层滤纸 (0.2 μm) 过滤并进行真空蒸发浓缩。将得到的浓缩物用阴离子交换柱分离。阴离子交换柱事先用醋酸盐缓冲液调整至 pH=6。亚麻籽木脂素 (及其它有机物) 用水洗脱。最后交换柱用醋酸—乙醇 (50:15, v/v) 构成的水溶液进行恢复。用制备的反相色谱 (RP-18; 40~63 μm) 对 SDG 进行进一步的纯化。柱子 (长 310 mm, 内径 25 mm) 用反相材料 (约 70 g) 充填, 首先用甲醇去除可能存在的有机污染物, 再用水冲洗。将前面洗脱得到的提取物上柱, 并用水洗脱有机物和无机盐 (包括上述离子交换步骤中的缓冲溶液)。SDG 用乙醇—水 (50:50, v/v) 洗提, 得到的提取物的纯度通过 LC-MS 分析而进行监测。亚麻籽木脂素的分离分析在一个 250mm×4.6 mm 的不锈钢 LiChrospher C18 反相柱上进行, 粒子大小为 5 μm, 平均孔径 100Å。使用的 HPLC 系统装备有四个一组的 G1311A 泵, 一个 UV/DAD 检测器 G1315A, 自动调温器设置到 25℃, 注射体积设置为 30 μL, 色谱在 280 nm 下记录。亚麻籽提取物用 (A) 加氘水溶液 (D₂O) 和 (B) 氰化甲烷 (CAN) 构成的二元混合体系进行分离。所用的线性梯度从 95% (A) (0 min) 到 40% (A) (44 min), 流速为 1 mL/min^[40]。

另外, 在该研究中还用 LC-NMR-MS 耦合法分析了 SDG 的两种非对映异构体的结构。

2003 年, 瑞典大学食品科学系的 Christina Eliasson 等人开发出一种“碱提法”用于亚麻籽中的 SDG 和羟基肉桂酸的提取。提取的低聚物经碱、酸和酶水解后用高效液相色谱进行分析。低聚物用二氧杂环乙烷—乙醇 (1:1, v/v)、水—乙醇及水—甲醇等溶剂系统进行提取。碱水解是通过把 SDG 低聚物的酯键断裂而释放 SDG 的。在碱性甲醇溶液水解过程中, 羟基苯乙烯酸糖苷的甲基作用得到少数极性衍生物。酚类化合物是基本水解产物, 可通过把 pH 调整到 3 而使之保持稳定。当使用酸溶液水解时, 通过脱糖基化作用使糖苷配基开环异落叶松树脂醇 (SECO) 从低聚物上释放, 并转换成它的无水形式“无水开环异落叶松树脂醇”。亚麻籽中的 SDG 和羟基苯乙烯酸糖苷的定量测定受到许多因素的限制, 如基质中 SDG 的不完全提取、样本清洗效率低以及不能测定自然产生的糖苷配基等。另外, 在水解中由于假象和假的糖苷配基的形成而造成的损失也是限制因素。由于人们对亚麻籽酚类化合物兴趣的逐渐增加, 需要开发一种简单、快速、可靠的方法用于亚麻籽或亚麻籽产品中 SDG 和羟基苯乙烯酸糖苷的测定。基于这种原因, Eliasson 等人提供了一种新的 HPLC 方法用于亚麻籽 SDG 和其它酚类化合物的分析。该方法的基本步骤为: 脱脂亚麻籽粉在离心机分离料管中与 1,4-二氧杂环乙烷和 95% 的乙醇水溶液 (1:1, v/v) 及 0.2 mL 内标 (o-香豆酸, 3.8 mg/mL 甲醇) 混合并在 60℃ 的水浴中摇动 16 h。用 1,4-二氧杂环乙烷和 95% 的乙醇水溶液 (1:1, v/v) 边冲洗边进行离心分离 (900 g, 20 min)。分离两次后将液相合并, 在旋转蒸发器中于 40℃ 下蒸发分离。提取物在室温下用 0.3 M 的 NaOH 水溶液水解。水解后, 提取物用 2 M 的

硫酸酸化至 $\text{pH}=3$ 。在注入HPLC系统之前,样品用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤纸过滤^[41]。

最值得关注的是 Heintzman Rick 等人于 2002 年提出的“亚麻籽雌激素的提取和稳定化方法”。该方法的基本过程是:在脱脂亚麻籽粉中加入乙醇水溶液并不断搅拌,将乙醇水溶液和溶解的木脂素与亚麻籽粉分离,并过滤去除乙醇水溶液中的不溶性物质。乙醇水溶液经蒸发得到浓缩的、复杂形式的木脂素和其它化合物,如糖苷、氨基酸、小分子缩氨酸、糖和盐等。除了 SDG 以外,浓缩物中还包括苯乙酸糖苷和羟基甲基戊二酸(hydroxy methyl glutaric acid)两种木脂素。用碱将木脂素水解,然后用酸调至中性,最后得到简单形式的木脂素。这些简单形式的木脂素干燥后通过添加植物油进行稳定化处理。植物油可防止吸湿性木脂素从环境大气中吸收水分。为防止植物油氧化而导致木脂素再次吸潮降解,添加植物油后的木脂素可通过再次添加外生抗氧化剂(如维生素 E 等)而进行进一步的稳定化处理。经过稳定化处理的木脂素可直接食用,也可作成胶囊(软胶囊或硬胶囊)或用于制作功能饮料^[42]。

国内对亚麻籽木脂素研究的很少,目前只发现武汉工学院的刘大川及其合作者发表过木脂素提取方面的文章。他们的提取方法是首先将亚麻籽的乙醇提取物用旋转蒸发器浓缩成浆状,然后真空冷冻成固体。此干燥物用一定量的无水甲醇溶解,在溶液中加入三乙胺(三乙胺:甲醇=1:100, v/v),溶液不断旋转碱解(8 h)。碱解后溶液适当浓缩,用冰醋酸调解至 $\text{pH}=4$ 。过滤后,对滤液进行分离和分析。柱层析的洗脱液为甲醇/氯仿/冰醋酸,比例为 50:50:3 (v/v/v)^[43]。

1.2.2.2 超临界 CO_2 萃取法

超临界流体萃取技术是一门综合性技术,它涉及到化学、化学工程、机械工程、热力学等多方面的知识和技术。

超临界流体萃取技术应用的对象众多,其中以食品、油脂、香料及色素为热门,其次为生物中有毒化合物的去除及农药和污水处理等环保课题。目前,超临界流体萃取技术主要应用在高附加值、小处理量的产品,如从植物、动物和其它原料中分离香料、香油精,生物活性物质的萃取,啤酒花生产 α -酸和 β -酸及香精油,香料成分的纯化和分离等。

游离的木脂素是亲脂性成分,可通过多次溶剂提取得到纯度较高的产品。木脂素在植物体内常与大量树脂状物共存,故宜采用乙醇、丙酮等亲水性溶剂提出。木脂素的分离应根据具体化合物的结构特点,采用碱液提取、吸附层析或分离层析等方法分离。

研究发现,超临界 CO_2 流体萃取对于木脂素提取是一种非常有效的方法。通过采用多级分离或与超临界精馏相结合可以得到有效成分含量很高的提取物。对于游离态的木脂素一般只需用超临界 CO_2 流体即可;对于分子量较大或极性较强的成分,有时需要加入适当的夹带剂(也称调节剂);对于以糖苷的形式存在的成分,则几乎不能用超临界 CO_2 流体有效提取。

尽管超临界 CO_2 流体萃取技术已经广泛用于萜类、生物碱、香豆素、黄酮类化合物以及其它类型的木脂素的提取,但将该技术用于亚麻籽中木脂素的提取方面的研究到目前为止尚未见报道。

1.2.3 浸提动力学过程

1979 年,Long 研究了速溶红茶在搅拌状态下的批式水力浸提过程,获得了不同操作条件的浸提曲线。作者将茶叶中的可溶性物质分为三类:即溶的固形物、快溶的固形物和慢溶的固形物,

并认为这三类固形物都包括大范围分子量的不同成分,每一类之间的物理量相差较大。即溶性的固形物可能存在于茶叶叶片的外部,这应该是加工过程导致茶叶汁液外移的结果;快溶的固形物存在于茶叶叶片的内部,需要被叶片内部浸入的溶剂溶解以后再向外扩散;慢溶的固形物可能是大分子物质,其大分子结构导致其通过叶片向外扩散的速度缓慢,也有可能它是一种缓慢形成的水解产物。作者构建了一个三项浸提模型,较好地描述了这三类不同物质的浸提过程^[44]。

1989年,Aguilera等在研究从羽扇豆中提取蛋白质的浸提过程时,将单个细胞作为研究对象,考察蛋白质由细胞内向细胞外的扩散机理,在此基础上建立的浸提过程动力学模型,能较好地模拟溶质从细胞内向细胞外扩散的过程^[45]。

1992年,Zanoni等人将焙烤的粉状咖啡的浸提过程分为两个阶段:表面溶质的洗涤阶段和内部溶质的扩散阶段。在洗涤阶段,咖啡颗粒表面的可溶性固形物快速溶解进入溶剂中;扩散阶段则是咖啡颗粒内部多孔组织中的可溶性固形物溶解在孔隙内的溶剂中并向外扩散。为此,作者构造了一个两项动力学模型,以描述这两个浸提阶段^[46]。

1995年,Minkov等人研究了苹果果胶的浸提过程,认为苹果果胶的浸提包括果胶的水解和浸出两个阶段,并从苹果多孔的组织结构特征出发,建立了果胶在固相孔中的水解和向外扩散的动力学模型^[47]。

1997年,林亚平等在构建非溶蚀型药物体系的释放动力学模型时,认为Fick第一定律中的扩散系数即便在一定的温度下也不是严格的常数,而是随浓度而变化的;同时决定扩散速率的浓度梯度也是一个时间函数。以此为出发点,作者对费克第一定律作出两点修正:将原定律中的浓度梯度和扩散系数分别修正为时间函数和浓度函数,从而导出了非溶蚀型药物体系的释放动力学模型^[48]。

2000年,储茂泉等以丹参为原料,研究了中草药的浸提过程。作者认为,中草药的浸提过程由三个步骤组成:第一步,溶剂向药材内部渗透;第二步,依靠溶质的溶剂化将溶质溶解到固液界面上;第三步,溶质从固液界面向溶剂主体扩散。由于浸提时溶剂的渗透和溶质的溶解进行得较快,作者假定浸提过程的速率完全由第三步来决定,也就是说,扩散是浸提速率的控制步骤。据此,依据费克第一扩散定律建立了中草药浸提过程的动力学模型,并研究了中草药有效成分的浸提浓度与浸提时间、溶剂倍量和药材粒度之间的关系。由于药材粒度过细时,扩散过程不再是浸提过程的唯一控制步骤;而溶剂倍量过小将会影响溶质的溶解过程,因此,作者认为,所建立的模型不适用于药材粒度过细和溶剂倍量过小的情况^[49]。

2000年,熊善柏等研究了石崖茶浸泡过程中的扩散系数和传质过程的动力学特性。作者认为,固液两相溶质的质量浓度差形成了浸泡传质的推动力,它与浸泡速率成正比,因此,应用Fick第二定律建立了石崖茶浸泡过程的动力学模型。浸提试验表明,所得浸泡模型能较好地描述石崖茶浸泡的动态过程,粒度对浸提率的影响呈负倒数指数关系。扩散系数随着固相溶质质量浓度的减小呈下降趋势;而温度对扩散系数的影响符合Arrhenius方程^[50]。

2001年,储茂泉等还研究了浸提温度对中草药有效成分浸出浓度的影响,建立了描述浸提温度和浸出浓度之间关系的数学模型,采用丹参为原料,无水乙醇为溶剂浸提丹参酮的试验对所得模型进行了验证^[51]。

2001年,韩泳平等研究了水蒸汽蒸馏法从药材中提取挥发油的动力学过程,认为挥发油提取过程按下列方式进行:第一步,挥发油受热后由细胞内部扩散至细胞内壁面;第二步,挥发油分

子穿过细胞壁面进入气相（水蒸汽）；第三步，进入气相的挥发油分子被水蒸汽带出。作者认为，第二步属于相际传递，是整个提取过程的控制步骤，并以此为基础，建立了反映挥发油提取量和时间关系的动力学模型。在该模型中，药材中残留挥发油的量的对数与提取时间呈线性关系^[52]。

2002 年，Kubátová 等研究了分别用热水和超临界二氧化碳从薄荷中浸提薄荷油以及从土壤中提取多环芳香烃的动力学过程，结果表明，对热水浸提而言，溶质从固相基质向水中扩散的过程是整个浸提过程的控制步骤，仅考虑扩散过程的简单数学模型能较好地模拟浸提过程；而以超临界二氧化碳作为浸提溶剂时，则溶质的溶解和扩散都对浸提过程有较大影响，要描述其浸提过程，需要建立同时考虑溶解和扩散过程的动力学模型^[53]。

1.3 存在的问题

1.3.1 脱毒方法存在的问题

前述的脱毒方法可概括为水煮法、溶剂法和物理加工法。这些方法尽管在原理上不同，却都能起到脱毒的作用，因而分别为不同的研究人员所采用。但这些方法也存在着一一定的弊端。

1. 水煮法 水煮前后亚麻粕的组分发生变化：脂肪因与蛋白结合成不能提取的复合物，而使其测定值下降；糖类、胶等物质的浸出使粗纤维含量增加，但两者蛋白质含量差别不大。氨基酸组成方面，除水煮后的亚麻籽粕中的谷氨酸略有增加外，其它变化不大。凝胶过滤、DEAE-Sephadex 离子交换色谱、超离心分离等方法的分析结果表明，水煮后的亚麻籽粕中蛋白质分子发生解离，低分子蛋白质含量有所提高。水煮后，因蛋白变性和抗营养因子的去除使体外消化率由 61% 提高到 84%，但可利用赖氨酸下降了 30%。水煮对蛋白质功能特性的影响表现在水煮后因蛋白质变性而使氮溶解度下降、等电点变宽(pH3.0~8.0)、疏水基团暴露以及碳水化合物凝胶化和粗纤维吸水性、蛋白吸水性下降等方面。

2. 溶剂法 如前所述，在利用溶剂法对亚麻籽进行脱毒时，加入一定量的水可以提高生氰糖苷的去除率。但加水量过多时，亚麻籽粕呈凝胶状，较难与溶剂分离，使粕的得率和蛋白质的含量下降。同时，要提高生氰糖苷的去除率需要延长浸出时间和增加溶剂倍量，增加了工作量和提取成本。在浸出时间和溶剂量不变的情况下，要提高生氰糖苷的去除率则需要增加浸提次数。据资料介绍，浸提次数为 1、2、3 次时对应的生氰糖苷的去除率分别为 56%、80% 和 90%。可见，要最大限度地去除生氰糖苷需要增加许多工作量。

3. 物理加工法 物理加工法包括加压蒸煮法、微波法、高压法、高压挤压法及烘烤法等。这些方法虽能不同程度地去除亚麻籽中的生氰糖苷，但去除效率不高。而且需要专用设备，不仅设备的成本高，对操作的技术要求也较高，尤其是物理加工法的生产效率低，不易实现大规模的工业化生产。

另外，以上诸法只对亚麻籽中的生氰糖苷进行了简单的去除，都未曾对脱毒工艺进行优化。

1.3.2 亚麻籽木脂素提取方法存在的问题

亚麻籽中的 SDG 为无色晶体，能溶于水、甲醇、含水乙醇和丙醇，并易被酶或酸水解。水解后的游离 SDG（即苷原，开环异落叶松树脂酚 SECO）偏亲脂性，难溶于水，能溶于乙酸乙酯/正己烷。因此，亚麻籽脱脂粕可用醇类以适当的液固比、温度、时间和次数进行提取。提取液经

浓缩、水解、冷冻干燥等工艺后得提取物。

木脂素 (SDG) 的提取还没有形成系统的方法。不同的研究者采用的方法不同, 但多数都是利用有机溶剂进行提取。近两年也有人采用干机械法提取亚麻籽中的 SDG^[69]。然而, 这些方法都存在着一定的弊端和局限性, 主要表现在以下几个方面:

1. 提取工艺没有优化。只是简单地用单一的方法进行提取, 没有考察温度、溶剂浓度等工艺参数对木脂素得率的综合影响;
2. 所使用的设备昂贵, 提取成本高。提取过程, 尤其是后期的分离、纯化与分析过程涉及到高效液相色谱、气相色谱及质量光谱等仪器设备, 价格昂贵, 操作技术水平要求高, 很难实现工业化生产;
3. 在提取过程中去除了苯丙烯酸 (肉桂酸) 糖苷、白花丹素戊二酸 (hydroxy methyl glutaric acid) 等重要的木脂素及氨基酸、肽和葡萄糖等化合物^[35], 造成了很大的浪费;
4. 有机溶剂消耗量大。提取过程所需的溶剂与原料的比值为 8~10, 有时更高。这需要消耗大量的有机溶剂, 增加了提取成本, 又容易影响工作环境;
5. 提取周期长。溶剂法提取木脂素的最佳周期为 24 h (纯提取时间), 劳动强度大、生产率低;
6. 附加劳动量大、环境污染严重。溶剂法提取后物料中的有机溶剂很难去除, 而且需要增加其它辅助设备, 如不去除物料中的有机溶剂又会造成环境污染, 且影响物料的综合利用。另外, 溶剂回收也需要消耗大量的时间。

本章拟考察溶剂法提取工艺对木脂素得率 (单位脱脂亚麻籽粉中提取的未纯化的木脂素的质量百分比) 的影响, 对提取工艺进行优化; 采用中空纤维超滤装置对提取液进行澄清并建立渗透模型并对模型进行验证; 研究超临界二氧化碳提取法的可行性, 考察不同的提取工艺对木脂素得率的影响, 对提取工艺进行优化, 建立木脂素提取回归模型; 对两种方法进行比较。

1.3.3 亚麻籽木脂素提取建模方面存在的问题

前人针对其它植物原料浸提过程建立的动力学模型, 是建立在具体的产品形态和特性基础上的, 针对具体的浸提过程在建模过程中作出的各种假设不适用于亚麻籽木脂素的提取过程。有关亚麻籽提取工艺的研究未能从亚麻籽中溶质含量及溶质扩散能力的本质出发揭示木脂素浸提的规律, 亚麻籽木脂素提取方面的动力学研究目前尚处于空白阶段。

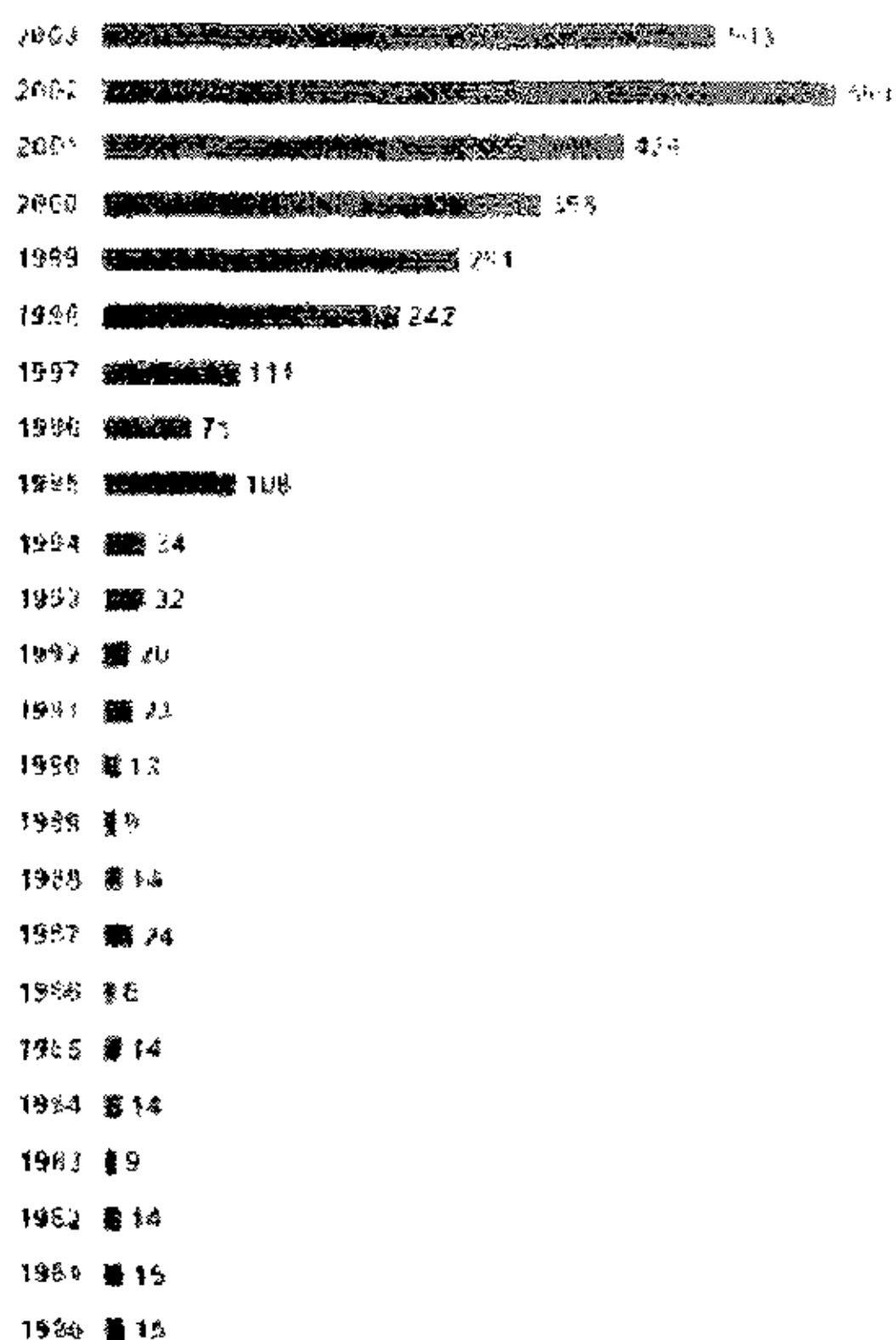


Fig.1-4 Articles related to phytoestrogen published since 1980

图 1-4 从 1980 年起每年发表的与雌激素相关的论文数目 (data from SciFinder Scholar, July 2004, search keyword phytoestrogen)

总之, 尽管人们了解木脂素已经 40 多年了, 而且木脂素在食品和医药领域将显示出突出的商业作用, 但它们只是在近几年才受到人们的关注 (图 1-4), 而且, 因木脂素获取量较少, 所以还只是在实验室里引起研究者的兴趣。到目前为止, 还没有开发出一种令人满意的提取木脂素的商业方法, 尤其是亚麻籽木脂素的提取方法。

由此看来, 亚麻籽的脱毒工艺和木脂素的提取工艺还存在着一定的问题。本研究的目的是对亚麻籽的脱毒工艺和亚麻籽中木脂素的提取工艺进行研究, 以期提供一种优化的亚麻籽脱毒工艺和亚麻籽木脂素提取工艺, 为亚麻籽的综合利用提供前提条件。

1.4 研究内容和方法

本课题的任务是系统研究亚麻籽脱毒工艺和亚麻籽木脂素提取工艺。以亚麻籽中生氰糖苷含量为指标, 考察各种工艺参数对溶剂法、水煮法及各种物理脱毒方法的脱毒效果的影响, 优化脱毒工艺; 采用超临界 CO_2 萃取法和溶剂法从亚麻籽中提取木脂素, 考察压力和温度两个工艺参数对超临界 CO_2 法的木脂素得率的影响, 并考察各种工艺参数对溶剂法的木脂素得率的影响, 优化提取工艺; 初步探索木脂素的稳定化方法; 建立木脂素提取动力学模型。

1.4.1 亚麻籽脱毒工艺的研究

溶剂法中考察甲醇、乙醇和异丙醇三种溶剂系统对亚麻籽的脱毒效果; 水煮法中温度和浸提时间对生氰糖苷浸出率的影响; 在物理加工法中, 考察温度和压力对蒸煮法脱毒效果的影响, 输出功率和加工时间对微波脱毒效果的影响, 时间和温度对烘烤法脱毒效果的影响, 压力和温度对高压法脱毒效果的影响。

比较不同脱毒方法的脱毒效果, 综合考虑各种因素, 找到切实可行而又行之有效的脱毒方法。

1.4.2 木脂素提取工艺的研究

1.4.2.1 溶剂法提取木脂素工艺的研究

考察甲醇、乙醇和异丙醇三种溶剂系统的提取效力; 以木脂素得率最高的溶剂系统作为提取溶剂, 研究温度、时间和溶剂的浓度对木脂素得率的影响; 利用正交回归试验, 建立试验指标与提取工艺参数之间的数学模型。

1.4.2.2 超临界二氧化碳提取木脂素工艺的研究

分别以乙醇和四氢呋喃两种溶剂系统为夹带剂进行提取, 比较两种夹带剂的提取效力; 以提取效力高的溶剂系统为夹带剂, 考察压力、温度、时间和调解剂浓度等因素对木脂素得率的影响; 利用正交回归试验, 建立试验指标与提取工艺参数之间的数学模型。

1.4.2.3 木脂素的稳定化处理

在冻干的木脂素粉末中添加稳定剂 (包括杏树油、芝麻油、葡萄籽油、橄榄油、向日葵籽油、玉米油、花生油和棕榈油等) 对木脂素进行稳定化处理, 以防其从环境中吸收水分而失去雌激素活性。另外, 还要加入外生抗氧化剂, 如 α -硫辛酸、维生素 E 和类胡萝卜素等, 用于防止植物油的降解 (氧化)。

1.4.3 亚麻籽木脂素提取动力学模型的建立

以 Peng-Robinson 状态方程为基础, 建立超临界 CO_2 萃取亚麻籽木脂素的状态方程模型, 并以 Fick 第一定律为基础建立超临界 CO_2 萃取亚麻籽木脂素的“核心收缩”, 即萃取动力学模型; 分析亚麻籽中木脂素向溶剂溶解、扩散的机理, 应用 Fick 第一定律, 建立反映提取率和浸提工艺诸参数之间关系的数学模型, 以模拟浸提的动力学过程。用提取试验数据确定模型中的各个系数, 并对模型进行验证。

第二章 亚麻籽脱毒工艺研究

2.1 生氰糖苷及其毒性机理

如前言中所述, 亚麻籽中产生毒性的主要化合物是生氰糖苷和抗维生素 B₆。抗维生素 B₆ 可通过添加维生素 B₆ 而使其毒性得以抑制。因而, 如何降低亚麻籽中生氰糖苷的含量便成为亚麻籽脱毒的主要目的。

生氰糖苷(cyanogenetic glycoside)亦称氰苷、氰醇苷, 是一类 α -羟腈或称氰醇的糖苷。由生氰糖苷能够产生氢氰酸(HCN), 但是在正常情况下植物中极少存在游离的氢氰酸, 只有在植物细胞遭受破坏时, 生氰糖苷才会在有关酶的作用下产生氢氰酸。

生氰糖苷的种类很多, 迄今已报道的多达 75 种。常见的生氰糖苷有亚麻苦苷(linamarin), 蜀黍苷(dhurrin, 或称叶下珠苷), 百脉根苷(lotaustralin), 巢菜苷(vicianin, 或称野豌豆苷、毒蚕豆苷), 苦杏仁苷(amygdalin)等。

生氰糖苷多数为水溶性, 容易水解。生氰糖苷的水解反应通常由酶催化进行。在含有生氰糖苷的植物中都存在能水解生氰糖苷的酶, 即 β -葡萄糖苷酶的羟腈裂解酶。前者的最适 pH 值为 4.0~6.2, 等电点为 pH4.0~5.5; 后者的最适 pH 值为 5.0~6.5, 等电点为 pH3.9~4.8。在完整的植物体内, 生氰糖苷不会受到水解酶的作用, 所以不会形成游离的氢氰酸。当植物组织受到损伤或被动物采食咀嚼破碎后, 氰苷与其水解酶接触, 遂发生酶促水解反应^[54]。

2001 年出版的哥伦比亚百科全书(第六版)是这样描述氢氰酸的: HCN 是一种具有苦杏仁味的无色易挥发性有毒化合物, 熔点-14℃, 沸点 26℃。易溶于水或乙醇, 可溶于醚。它的水溶液呈弱酸性, 通常称之为氢氰酸或普鲁士蓝酸。它的盐被称为氰化物。氢氰酸可直接由氨和一氧化碳合成, 或由氨、氧及空气合成。它是用煤生产焦炭过程中的一种副产品, 可从焦炭炉的排出气体中得到(通常伴有硫化氢)。还可通过使氰化物(如氰化钙等)与强酸(如硫酸)之间的反应而得到, 也可通过甲酰胺的热分解而得到。因为不纯的氰化氢会自发地产生爆炸性聚合而分解, 所以要在其中加入少量的稳定剂(通常是磷酸)。氢氰酸通常用于丙烯腈、甲基丙烯酸盐和己二腈等有机化合物的生产, 这些化合物可用于生产合成纤维和合成塑料。氢氰酸一般用于实验室, 也可作为熏剂用于农业。在自然界中, 氢氰酸存在于某些植物材料中, 如苦杏仁、桃核、樱桃和月桂树叶及高粱属植物等。它通常与糖苷分子结合, 在代谢中通过酶的裂解作用而得以释放^[55]。

氢氰酸的毒性作用在于氰离子(CN⁻)能迅速与氧化型细胞色素氧化酶的三价铁(Fe³⁺)结合, 生成非常稳定的高铁细胞色素氧化酶, 使其不能转变为具有二价铁(Fe²⁺)的还原型细胞色素氧化酶, 致使细胞色素氧化酶失去传递电子、激活分子氧的功能, 使组织细胞不能利用氧, 形成“细胞内窒息”, 导致细胞中毒性缺氧症。由于中枢神经系统对缺氧最为敏感, 而且氢氰酸在类脂质中溶解度较大, 容易透过血脑屏障, 所以中枢神经系统首先受害, 尤以呼吸中枢及血管运动中枢为甚, 临床上表现为先兴奋后抑制。呼吸麻痹是氢氰酸中毒的最严重的表现和致死的主要原因。目前已发现 CN⁻可抑制 40 多种酶的活性, 其中大多数酶的结构中都含有铁和铜, 因为 CN⁻与铁、铜离子有高度亲和力。但以细胞色素氧化酶对 CN⁻最敏感。由于组织细胞中毒性缺氧, 组织细胞不能从毛细血管的血液中摄取氧, 这时静脉和动脉的血氧差自正常的 4%~5% 降至 1%~1.5%, 因此, 静脉血和动脉血一样呈现红色, 故在中毒初期, 动物的可视粘膜呈鲜红色。如果病程延长, 呼吸受

到抑制和氧的摄取受到限制，血液才变成暗红色，此时才出现可视粘膜发绀。这一点在临床上具有诊断价值^[47]。

氢氰酸除能引起急性中毒外，长期少量摄入含氰苷的食物也能引起慢性中毒，主要表现为甲状腺肿大及生长发育迟缓。其中毒机理是由于CN⁻在动物体内经硫氰酸酶的催化作用转化为硫氰酸盐。其硫氰基(SCN⁻)由于和碘离子(I⁻)有相似的克分子体积及电荷，在甲状腺腺泡细胞聚碘过程中可与I⁻竞争，从而减少了甲状腺腺泡细胞对碘的浓聚，导致机体甲状腺激素的合成与分泌减少。根据甲状腺机能调节系统(下丘脑—腺垂体—甲状腺轴)的调节机制，当血液中甲状腺激素的浓度降低时，通过负反馈作用，使腺垂体分泌大量促甲状腺激素(TSH)。TSH 持续不断地作用于甲状腺，从而使甲状腺腺泡细胞呈现增生性变化，形成甲状腺肿。据报道，澳大利亚和新西兰的羊，由于长期采食含氰苷的白三叶草而引起其甲状腺肿大，生长发育迟缓^[47]。

此外，由于CN⁻影响体内多种酶的功能，从而可导致饲料利用效率和生产性能下降。同时，含氢氰酸较高的木薯（苦味品种）具有苦味，往往引起猪、禽等动物厌食，甚至呕吐。

不同种类动物对氢氰酸中毒的敏感性有所差异。单胃动物由于胃液呈强酸性，影响与氰苷共存的水解酶的活性，故氰苷的水解过程多在小肠中进行，因而出现中毒症状较慢。而反刍动物由于瘤胃微生物的作用可将氰苷水解产生氢氰酸，因而在食入含氰苷饲料时比单胃动物更易引起中毒^[38]。

氢氰酸的物理化学特性见表 2-1。

表 2-1 氢氰酸（HCN）的物理化学特性^[56]
Table 2-1 Physical chemistry properties of HCN

理化指标	指标特性
形态	无色液体或气体
分子式	HCN
分子量	27.03
沸点	25.6℃
熔点	-13.4℃
蒸汽压	630 托（20℃）
溶解性	易溶于水、乙醇，微溶于醚
可吸入参考水平	9 μg/m ³ （8 ppm）
临界中毒症状	中枢神经系统（CNS）受影响，甲状腺肿大，血液生理作用紊乱
危害目标	神经系统、内分泌系统、心血管系统

亚麻籽中的总生氰糖苷含量高达 365~550 mg/100 g^[57]。亚麻籽中的生氰糖苷主要是亚麻苦苷（*linamarin*）、β-龙胆二糖丙酮氰醇（*linustatin*, LN）、β-龙胆二糖甲乙酮氰醇（*neolinustatin*, NN）。据 Oomah 等人对 10 个亚麻籽品种的测定，三者的含量分别为 13.8~31.9 mg/100 g、213~352 mg/100 g、91~203 mg/100 g^[57]。亚麻籽中的亚麻苦苷、β-龙胆二糖丙酮氰醇、β-龙胆二糖甲乙酮氰醇的结构如图 2-1。正是因为生氰糖苷和抗维生素 B₆ 的存在限制了亚麻籽在食品和家禽饲料方面的应用。然而，抗维生素 B₆ 的反面作用可通过补充维生素 B₆ 而得到抑制，因此，人们做了许多的尝试去除亚麻籽粉中的生氰化合物。

本章研究溶剂法、水煮法和物理加工法对亚麻籽的脱毒效果，并对各种脱毒工艺进行优化，

找到最佳参数，为亚麻籽在食品和饲料工业中的应用创造前提条件。

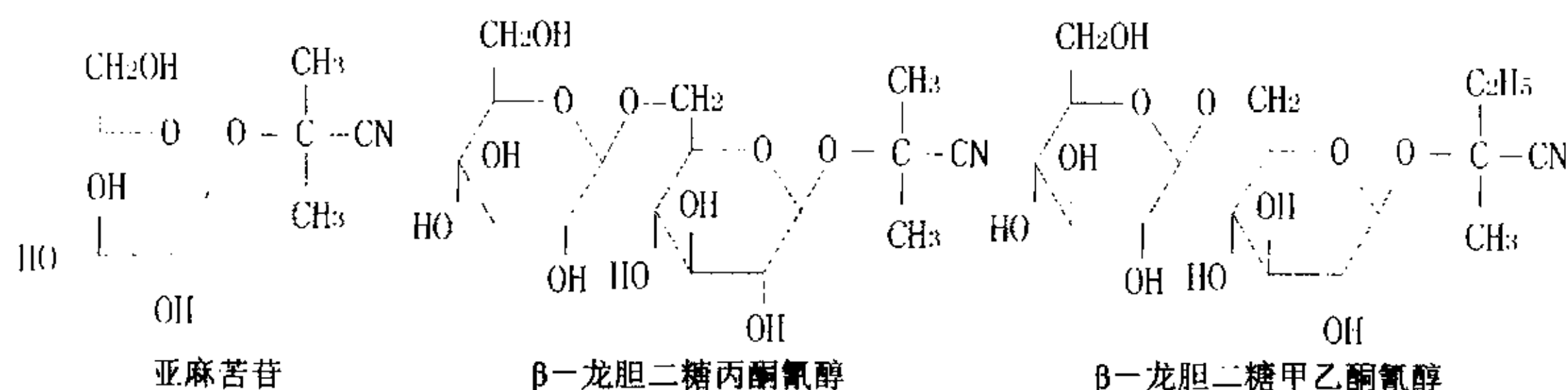


Fig. 2-1 Cyanogenic glycosides in flaxseed

图 2-1 亚麻籽中的生氰糖苷

2.2 亚麻籽脱毒工艺

2.2.1 溶剂法

2.2.1.1 材料与方法

一. 仪器设备

主要仪器和设备：家用咖啡磨、增力搅拌器（JJ-2）、真空泵（SHB-95 型循环水式多用真空泵）、真空恒温干燥箱（DZ-3BC）、离心分离机（LG10-2.4A）、恒温振荡水浴锅（荣华 THZ-82A）、千分之一电子天平（JA5003）。

二. 材料与试剂

亚麻籽产于黑龙江省兰西县，品种为内亚 3 号，2003 年 6 月购入。经筛选去杂后用咖啡磨磨碎备用，原料粉中生氰糖苷的含量以 HCN 计为 157.68 mg/kg。

甲醇、乙醇、异丙醇、氨水、正己烷。

三. 试验方案

1. 以醇类、氨、水和正己烷组成的溶剂系统对亚麻籽粉进行脱毒，考察加水量对脱毒效果的影响，加水量为溶剂量的 0%、5%、10%、20%和 30%；粉与溶剂及正己烷的比例为粉：溶剂（醇类+5%氨水+水，v/v/v）：正己烷=100:500:500（w/v/v）；

2. 考察温度对脱毒效果的影响，取温度为 20℃、30℃、40℃、50℃、60℃；

3. 考察浸提次数对脱毒效果的影响，实验分 5 组，前 4 组的浸提次数分别为 1 次、2 次、3 次和 4 次（每次浸提 24 h），第 5 组提取 96 h（是前 4 次的总和）。

四. 亚麻籽中 HCN 的测定

20 g 自然干燥的亚麻籽用咖啡磨粉碎后移入凯氏烧瓶中，加入 200 mL 水与样本混合。2 h 后对溶液进行蒸馏。蒸馏物收集到一个装有 20 mL 2.5% NaOH 溶液（0.5 g 溶于 20 mL 水中）的烧瓶中，直到蒸馏至一定的体积（100 mL）。在蒸馏物中加入 8 mL 6 M 的氨水和 2 mL 5% 的 KI，然后用 0.02 M 的 AgNO₃ 进行滴定（用微型滴管）。氢氰酸按照下列公式进行计算^[37]：

$$\text{HCN}(\text{mg}) = 0.02 \text{ M 的 AgNO}_3 \text{ 的 mL 数} / 1.08 \quad (2-1)$$

脱毒后测得的 HCN 含量以每 kg 亚麻籽中含有的 HCN 量计算，表示为 mg/kg。

2.2.1.2 结果与分析

一、溶剂的选择及系统中加水量的影响

试验结果见表 2-2 和图 2-2。

表 2-2 甲醇、乙醇、异丙醇三种溶剂系统中不同加水量浸提后测得的 HCN 含量 (mg/kg)
Table 2-2 Influence of 3 solvent systems with different water tret on the content of HCN in flaxseed (mg/kg)

溶剂加水量 (%)	0	5	10	20	30
甲醇	103.350	87.782	79.412	79.587	83.521
乙醇	110.742	98.432	75.680	84.258	84.885
异丙醇	118.360	92.130	78.260	77.130	80.732

注：浸提时间 24 h，固液比=100 g 脱脂亚麻籽粉/1000 ml 总溶剂，溶剂由醇类+氨水（5%）+水（v/v/v）组成，温度为 30℃。

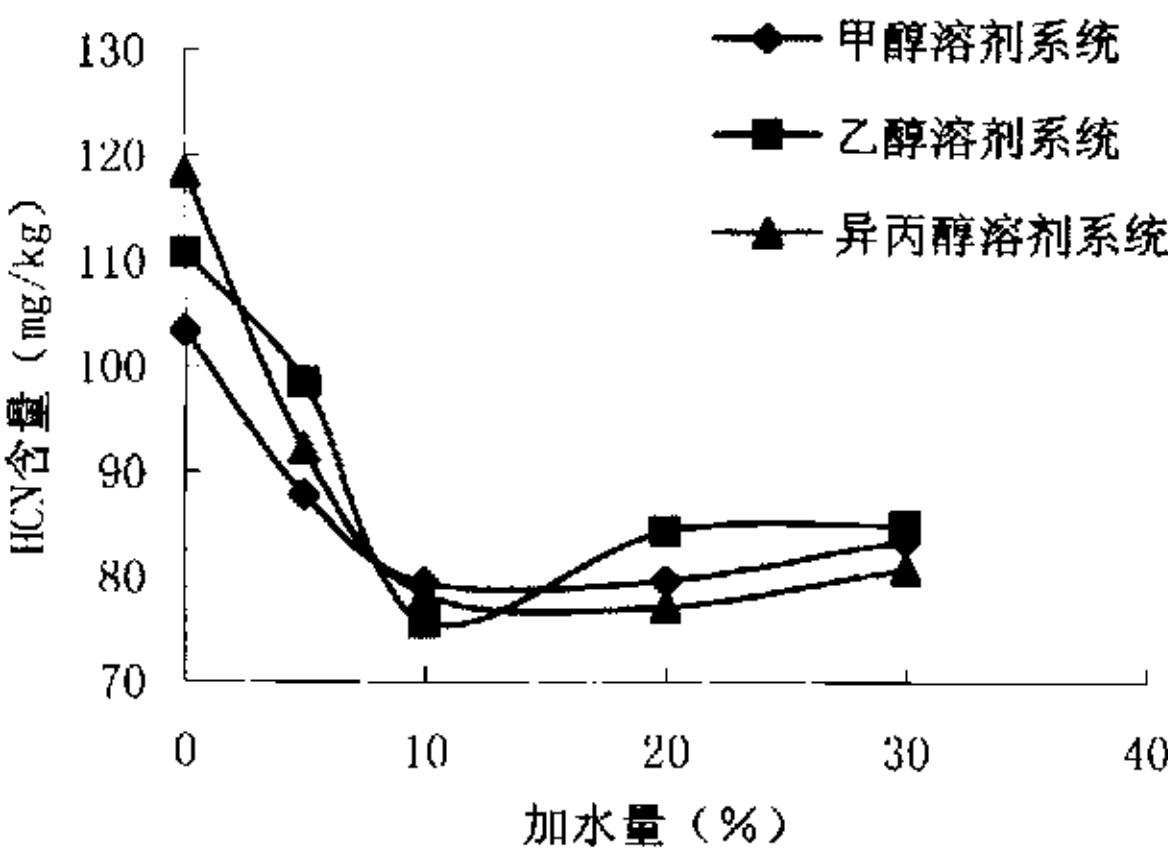


Fig. 2-2 Influence of 3 solvent systems with different water tret on the detoxification results
图 2-2 加水量对三种溶剂系统脱毒效果的影响

图 2-2 的回归方程分别为：

甲醇溶剂系统浸提

$$y_1 = -0.0032 x^3 + 0.2134x^2 - 4.1877x + 103.45 \quad R^2 = 0.9994 \tag{2-2}$$

乙醇溶剂系统浸提

$$y_2 = -0.0015x^4 + 0.0804x^3 - 1.1548x^2 + 1.4884x + 110.74 \quad R^2 = 1 \tag{2-3}$$

异丙醇溶剂系统浸提

$$y_3 = -0.0055x^3 + 0.3553x^2 - 6.9906x + 118.48 \quad R^2 = 0.9997 \tag{2-4}$$

由表 2-2 和图 2-2 可以看出：在试验条件下，甲醇、乙醇和异丙醇三种溶剂系统的脱毒效果基本相同，而甲醇、异丙醇会对工作环境造成污染，又可能在产品中产生有害溶剂残留，因此选用乙醇溶剂系统作为脱毒溶剂。另外，从经济的角度来讲，选用乙醇溶剂系统也是合适的，因为乙醇的价格要比甲醇和异丙醇的低很多。

溶剂系统中加入水可以改善脱毒效果，其原因是因为生氰糖苷是极性分子，易溶于醇类和水，加水后溶剂的极性增加，浸出的生氰糖苷量也增加，然后经氨水解释放出氢氰酸，从而达到脱毒的目的。但从试验结果还可以看出，当溶剂系统中的含水量增加到 10% 以上时生氰糖苷的去除率反而降低，这可能是因为含水量增加会使更多的亚麻胶溶出，再加上磷脂沉积，使系统的粘度增

加，从而抑制生氰糖苷的溶出。

根据上述分析，溶剂法中由乙醇（85%）+氨水（5%）+水（10%）+正己烷（v/v/v/v）组成的溶剂系统用于去除亚麻籽中的生氰糖苷是最合适的。

二. 温度对脱毒效果的影响

试验结果见表 2-3 和图 2-3。

表 2-3 不同温度下浸提后测得的 HCN 含量 (mg/kg)
Table 2-3 Influence of temperatures on detoxification results(mg/kg)

浸提温度 (°C)	20	30	40	50	60
甲醇	105.420	79.412	68.858	71.587	73.216
乙醇	120.882	75.680	72.983	74.223	78.969
异丙醇	112.417	78.260	70.664	73.789	71.511

注：提取时间 24 h，固液比=100g 粉/1000 ml 总溶剂，溶剂由醇类（85%）+氨水（5%）+水（10%）（v/v/v）组成。

表中数据为 3 次测定值的平均值。

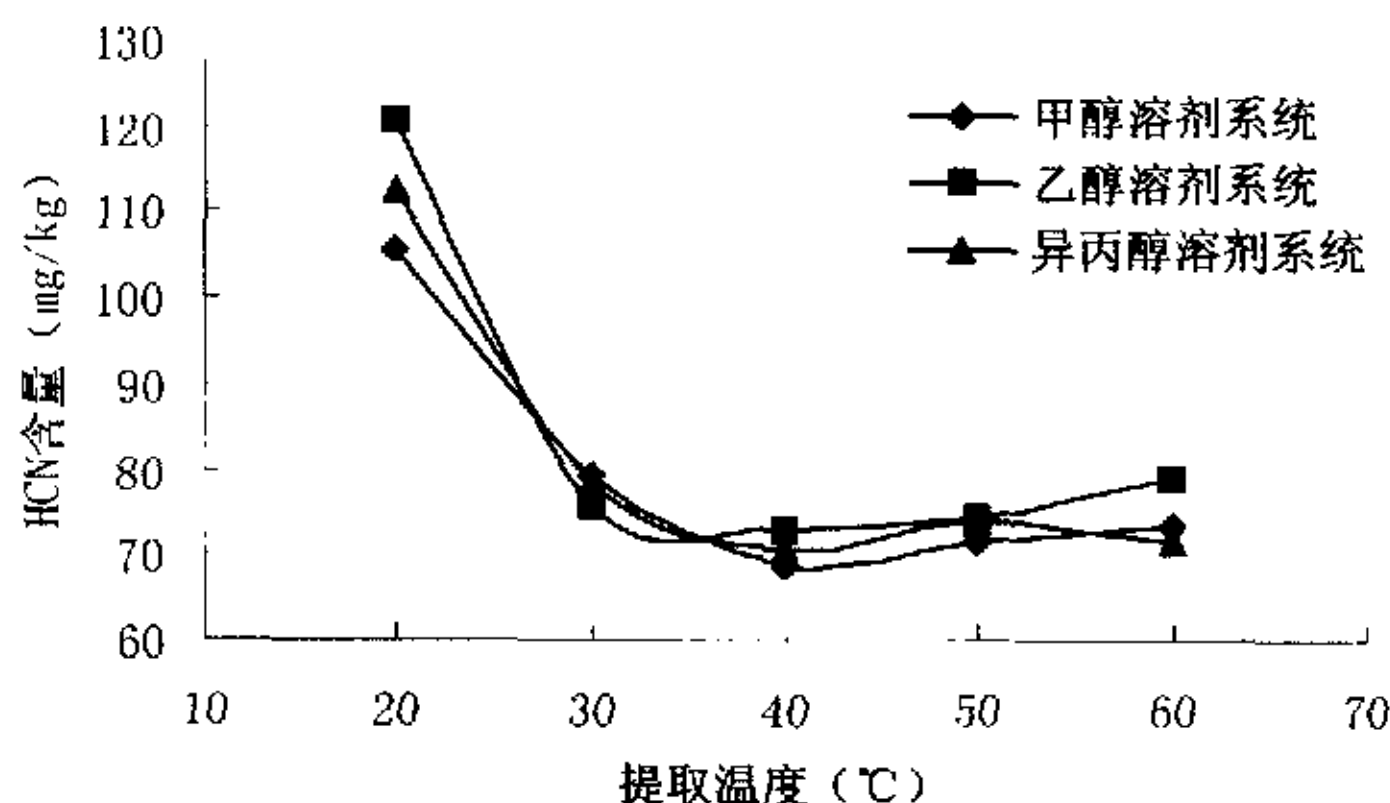


Fig. 2-3 Influence of temperatures on detoxification results
图 2-3 浸提温度对脱毒效果的影响

图 2-3 的回归方程分别为：

甲醇溶剂系统浸提

$$y_1 = -0.0014x^3 + 0.2145x^2 - 10.792x + 246.68 \quad R^2 = 0.9976 \quad (2-5)$$

乙醇溶剂系统浸提

$$y_2 = 0.0002x^4 - 0.0287x^3 + 1.9193x^2 - 56.33x + 683.76 \quad R^2 = 1 \quad (2-6)$$

异丙醇溶剂系统浸提

$$y_3 = -0.0027x^3 + 0.3728x^2 - 16.999x + 324.57 \quad R^2 = 1 \quad (2-7)$$

由表 2-3 和图 2-3 可见，当浸提温度低于 40°C 时，随着温度升高，样品中的残余 HCN 量逐渐减少。这是因为温度较低时，亚麻籽中的高分子多糖溶解度小，主要浸提小分子低粘度成分，浸提出来的亚麻胶的平均分子量小，粘度低，因而对生氰糖苷的浸出阻力小；而随着温度的升高（高于 40°C），高分子多糖的溶解性加大，亚麻胶多糖的分子量构成逐渐发生变化，平均分子量增大，表现出粘度逐渐增大^[58]，因而，超过 40°C 以后生氰糖苷的溶出阻力增大，导致脱毒效果变差。但当温度继续升高时，会导致胶体高分子降解，又会使系统的粘度下降。尽管会出现蛋白质变性现象，但系统的综合粘度基本不变或变化很小，因而，对生氰糖苷的溶出阻力也变化不大。

加热作为一种导致胶体高分子降解的因素早已被人们所发现^[59, 60]。一方面, 在加热作用下, 胶体中高分子化合物的糖苷键、肽键会因水解而断裂, 导致胶体平均分子量降低, 胶体粘度发生不可逆的下降; 另一方面, 加热作用还会加剧高分子的氧化降解。因此加热尤其是长时间高温加热, 必然使亚麻胶中的高分子多糖发生降解, 生成小分子多糖化合物, 从而导致粘度降低。

最后确定溶剂系统的最佳温度为 40℃。

三. 浸提次数对脱毒效果的影响

试验数据见表 2-4。

表 2-4 不同浸提次数测得的 HCN 含量(mg/kg)
Table 2-4 HCN contents measured after different extraction cycles (mg/kg)

溶剂浸提次数	0	1	2	3	4	1 ^a
HCN (mg/kg)	157.68	75.680	31.540	17.340	16.795	28.382
HCN 去除率 (%)	0	52.00	80.00	89.00	89.35	82.00

注: 浸提时间 24 h, 固液比=100g 粉/1000 ml 总溶剂, 溶剂由 85%乙醇+5%氨水+10%水 (v/v/v) 组成, 浸提温度 40℃。

a 浸提时间为 96 h, 其它条件相同。表中数据为 3 次测定值的平均值。

增加提取次数能增加生氰糖苷的去除率, 浸提三次的总时间为 72 h, 但去除了总生氰糖苷的 89%; 相比之下, 连续浸提 96 h 却只去除了 82%的生氰糖苷。这是因为溶剂浸提到一定时间后生氰糖苷的扩散速率降低, 加之物料系统中亚麻胶的溶出和磷脂的沉积, 使得生氰糖苷更难浸出。增加浸提次数, 可以改变体系状态, 同时在两次浸提之间使亚麻籽颗粒内部的生氰糖苷向外自动扩散, 从而达到新的分布形式 (这种现象姑且称之为“缓苏”), 使下一次的提取速率提高。

尽管随着提取次数的增加, 亚麻籽中残留的生氰糖苷的数量越来越少, 即去除的生氰糖苷的总量越来越多, 但每一次去除的生氰糖苷的数量却越来越少。第一次去除了总生氰糖苷的 52%, 第二次去除了 28%, 第三次去除了 9%, 第四次只去除了 0.35%。这说明随着浸提次数的增加, 生氰糖苷的去除效率越来越低。在综合考虑提取效率和人力、物力及时间消耗的前体下, 浸提次数确定为 3 次是比较适当的, 而且浸提 3 次后剩余的生氰糖苷的量已经是比较低了 (仍未达到国家标准, 中国食品卫生标准规定的氰化物含量允许值 5 mg/kg)。

不难看出, 对于本实验所采用的溶剂法而言

1. 最佳溶剂系统为乙醇+氨+水+正己烷;
2. 溶剂系统中最合适的加水量为 10% (v/v);
3. 最佳浸提温度为 40℃;
4. 最佳浸提次数为 3 次。

2.2.2 水煮法

2.2.2.1 材料与方法

一. 仪器设备

主要仪器和设备: 家用咖啡磨、增力搅拌器、真空泵、真空恒温干燥箱、砂芯漏斗、抽滤瓶、恒温振荡水浴锅、千分之一电子天平 (型号见 2.2.1.1)。

二. 试验材料

亚麻籽产于黑龙江省兰西县, 品种为内亚 3 号, 2003 年 6 月购入。经筛选去杂后用咖啡磨磨

碎，再用石油醚（固液比 1:5，v/v）脱脂（24 h）后备用。

三. 试验方案

1. 考察水煮温度对脱毒效果的影响，选取水煮温度 20℃、40℃、60℃、80℃、100℃，浸提时间 2 h，加水倍量（系统中水的总体积与亚麻籽重量的比值）为 6、10、14，测定不同加水倍量、不同温度下水煮后的亚麻籽粉中的氢氰酸含量，考察加水倍量及温度对脱毒效果的影响；

2. 考察加水倍量对脱毒效果的影响，选取水煮温度为 60℃、80℃和 100℃，浸提时间为 2 h，溶剂倍量为 6、8、10、12、14；

3. 考察水煮时间对脱毒效果的影响，选取水煮温度为 40℃、60℃和 80℃，水煮时间为 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min。

四. HCN 的测定

测定方法见 2.2.1.1。

2.2.2.2 结果与分析

一. 水煮温度的影响

试验数据见表 2-5。

表 2-5 不同水煮温度下测得的亚麻籽粉中 HCN 的含量 (mg/kg)

Table 2-5 HCN contents in flaxseed meal measured at different temperatures (mg/kg)

水煮温度 (℃)	20	40	60	80	100
加水倍量 6	110.380	97.326	87.778	50.665	49.289
加水倍量 10	84.348	51.300	50.220	18.792	16.740
加水倍量 14	70.324	40.986	57.198	20.600	15.334

注：水煮时间为 2 h，表中数据为 3 次测定值的平均值。

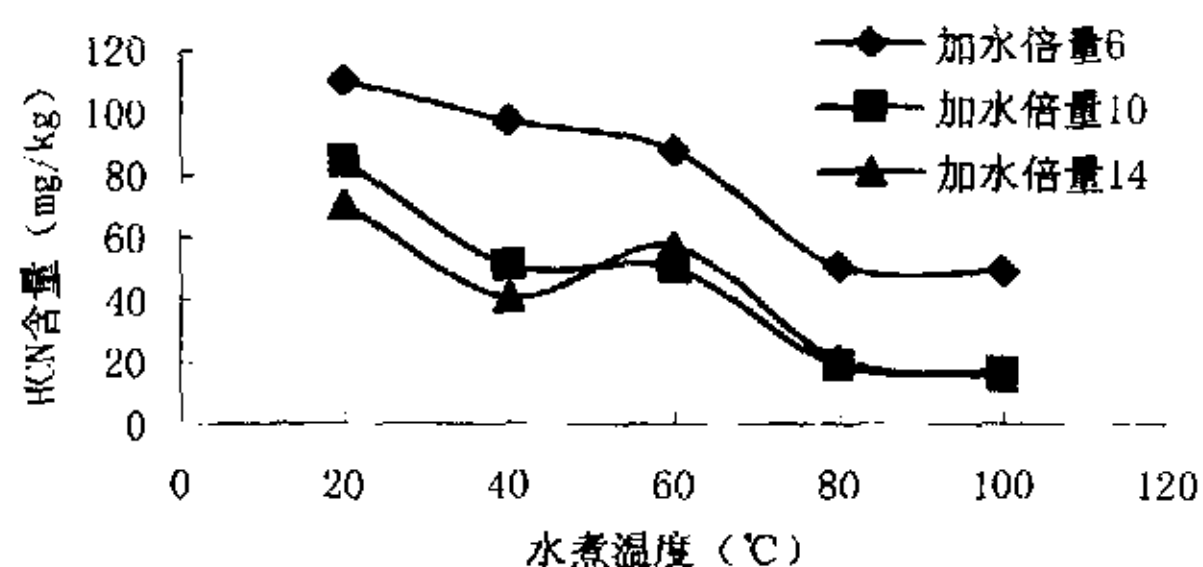


Fig. 2-4 Influence of temperatures on HCN contents in flaxseed meal

图 2-4 水煮温度对亚麻籽中 HCN 含量的影响

图 2-4 所表现出的 HCN 含量与水煮温度之间的变化规律可从下列回归方程看出：

当加水倍量为 6 时：

$$y_1 = 0.00002x^4 - 0.0056x^3 + 0.4261x^2 - 13.59x + 252.35 \quad R^2 = 1 \quad (2-8)$$

当加水倍量为 10 时：

$$y_2 = 0.00003x^4 - 0.0077x^3 + 0.6407x^2 - 22.475x + 333.72 \quad R^2 = 1 \quad (2-9)$$

当加水倍量为 14 时：

$$y_3 = 0.00005x^4 - 0.0116x^3 + 0.9682x^2 - 32.91x + 426.06 \quad R^2 = 1 \quad (2-10)$$

表 2-5 和图 2-4 显示，随着水煮温度的升高，亚麻籽粉中 HCN 的含量越来越减少，即生氰糖苷

的去除效率越来越高。这是因为生氰糖苷溶于水，随着温度的升高生氰糖苷的溶出速率增加。亚麻籽经粉碎后其中的β-糖苷酶被释放出来，与溶出的生氰糖苷相互作用产生氢氰酸。氢氰酸的沸点为 26.3℃，随着温度的升高，系统中产生的 HCN 的散失量逐渐增加。但是，温度超过 40℃以后生氰糖苷的去除速率逐渐降低，当接近 60℃时，去除率甚至出现减少现象，超过 60℃时，生氰糖苷的去除率继续增加，达到 80℃以后去除率趋于稳定。这是因为温度升高后，部分蛋白质开始变性，使系统粘度增加，而且温度达到 60℃时，系统中亚麻胶的溶出率最高^[51]，因而抑制了生氰糖苷的溶出。超过 60℃时，出胶率下降，系统粘度降低，因而生氰糖苷的溶出率也增加。达到 100℃时虽然仍可提高生氰糖苷的去除率，并且有文献报道这样处理可以完全去除生氰糖苷，但亚麻籽中的蛋白质和氨基酸却有一定的损失^[31]。

由此可以确定：用水煮法对亚麻籽进行脱毒时，最佳温度为 80℃。

二. 加水倍量的影响

试验数据见表 2-6。

表 2-6 不同加水倍量水煮 2 h 后亚麻籽粉中 HCN 的含量 (mg/kg)
Table 2-6 Influence of ratios of water-solid on detoxification results (mg/kg)

溶剂倍量	6	8	10	12	14
60℃	87.778	65.346	50.220	53.847	57.198
80℃	50.665	32.251	18.792	19.683	20.600
100℃	49.289	25.094	16.740	14.373	15.334

注：表中数据为 3 次测定值的平均值。

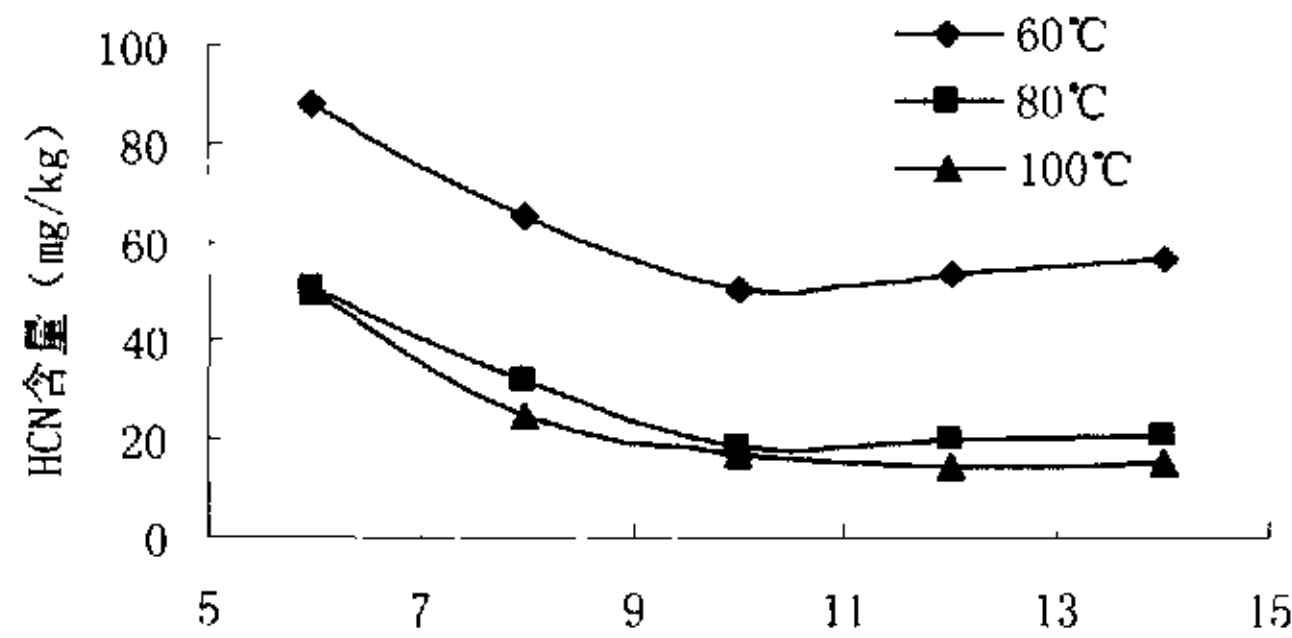


Fig. 2-5 Influence of ratios of water-solid on HCN contents in flaxseed meal
图 2-5 加水倍量对亚麻籽中生 HCN 的影响

图 2-5 中曲线的回归方程为：

水煮温度为 60℃：

$$y_1 = 1.2557x^2 - 28.747x + 214.73 \quad R^2 = 0.9789 \quad (2-11)$$

水煮温度为 80℃：

$$y_2 = 0.9466x^2 - 22.568x + 151.84 \quad R^2 = 0.9859 \quad (2-12)$$

水煮温度为 100℃：

$$y_3 = 1.0053x^2 - 24.038x + 155.97 \quad R^2 = 0.9810 \quad (2-13)$$

加水倍量对脱毒效果有一定影响。同一温度下，使用不同的加水倍量，对生氰糖苷的去除效率不同。加水倍量为 6 时，生氰糖苷的残余量最高，脱毒效果最差；加水倍量为 8 时次之；加水

倍量为 10 时, 生氰糖苷的去除效率最高, 超过 10 以后生氰糖苷的去除量基本不变。这是因为系统中溶出的亚麻胶及产生的磷脂相对减少, 对生氰糖苷的抑制作用降低的缘故。同时, 还可以看出当加水倍量为 10、12 和 14 时, 脱毒效果非常相近, 温度超过 80℃ 以后脱毒效果几乎相等, 其原因可能是系统的阻力与生氰糖苷的溶出动力基本达到平衡。估计如果此时改变搅拌条件可以在一定程度上改变脱毒效果。

可以看出, 较合适的溶剂倍量为 10。

三. 水煮时间的影响

试验数据见表 2-7 和图 2-6。

表 2-7 不同水煮时间后亚麻籽粉中 HCN 的含量 (mg/kg)

Table 2-7 Contents of HCN measured after different extraction time (mg/kg)

水煮时间 (min)	30	60	90	120	150
60℃	120.741	90.125	70.761	50.220	45.209
80℃	84.348	60.300	43.561	18.792	17.755
100℃	60.376	51.972	40.198	16.740	15.689

注: 表中数据为 3 次测定值的平均值, 溶剂倍量为 10。

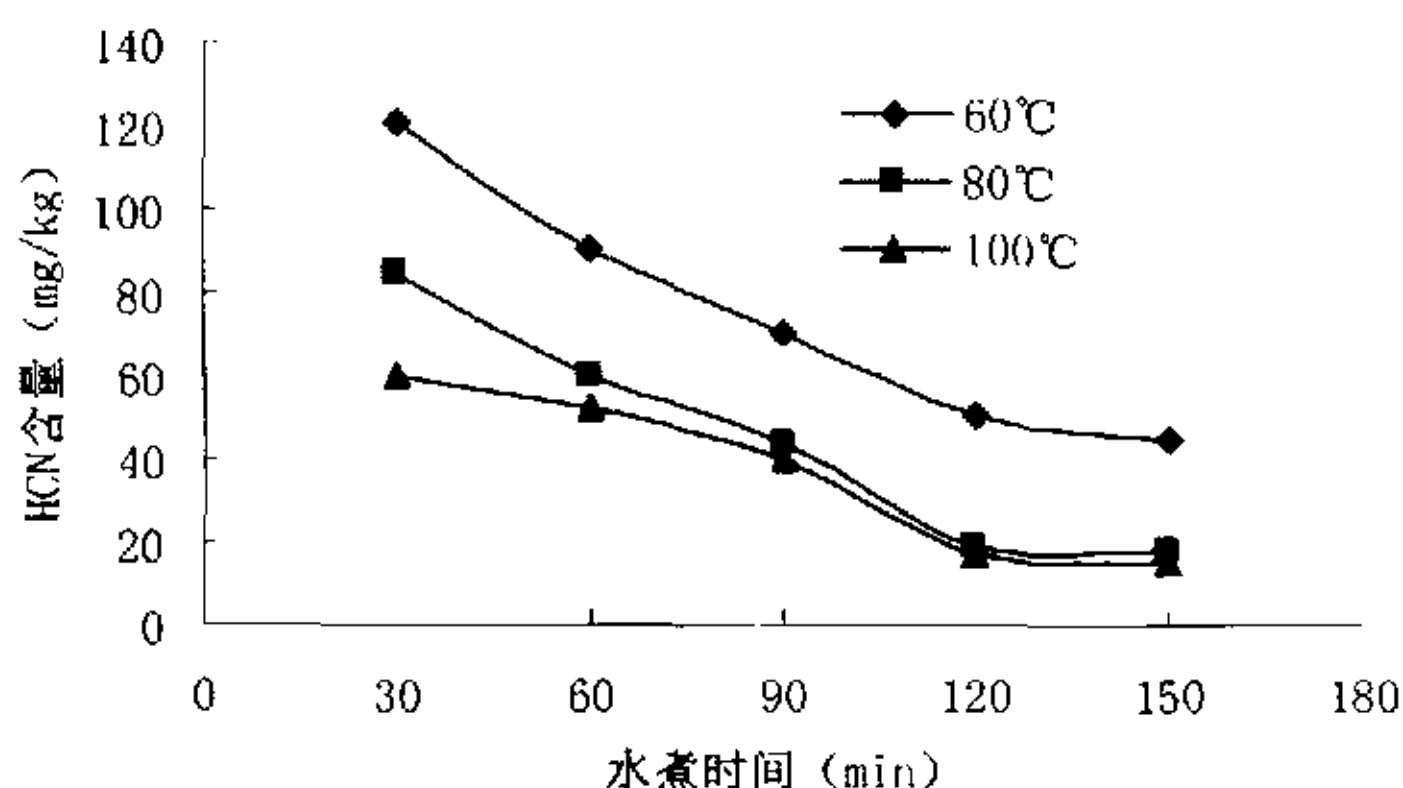


图 2-6 水煮时间对亚麻籽中 HCN 含量的影响

图 2-6 的回归方程为:

水煮温度为 60℃:

$$y_1 = 0.004x^2 - 1.3513x + 157.72 \quad R^2 = 0.9964 \quad (2-14)$$

水煮温度为 80℃:

$$y_2 = 0.003x^2 - 1.125x + 116.36 \quad R^2 = 0.9818 \quad (2-15)$$

水煮温度为 100℃:

$$y_3 = 0.00008x^3 - 0.0212x^2 + 1.2313x + 39.8 \quad R^2 = 0.9844 \quad (2-16)$$

由试验结果可以看出, 随着浸提时间的延长, 亚麻籽粉中的生氰糖苷含量逐渐减少。当浸提时间达到 120 min 以后, 亚麻籽粉中的生氰糖苷含量基本不变。120 min 之前, 体系中溶出的亚麻胶比较少, 对生氰糖苷的浸提阻力小。说明扩散动力即浓度梯度的变化与当时浸提液中的亚麻胶浓度有关, 同样也与当时的浓度梯度有关。120 min 以后, 生氰糖苷的浓度梯度变小, 同时亚麻胶的浓度增大, 因而对生氰糖苷的溶出阻力加大, 使得浸出速率降低, 甚至不发生变化。另外,

浸提温度不同,在相同的浸提时间内生氰糖苷的去除量也不相同,100℃时生氰糖苷的去除量最高,80℃时次之,60℃时去除量最小。浸提时间超过 90 min 以后 80℃和 100℃的浸提曲线变化趋势及同一时间生氰糖苷的去除量基本相同。不过浸提温度达到 100℃亚麻籽中的蛋白质和氨基酸有一定的损失^[31]。

由此上述分析可以确定用水煮法对亚麻籽进行脱毒的最佳工艺为:

1. 温度为 80℃;
2. 加水倍量为 10;
3. 浸提时间为 120 min。

2.2.3 烘烤法

2.2.3.1 材料与方法

一. 仪器设备

主要仪器和设备:干燥箱(101-3 型)、千分之一电子天平(JA5003)。

二. 试验材料

亚麻籽产于黑龙江省兰西县,品种为内亚 3 号,2003 年 6 月购入。经筛选去杂后备用。

三. 试验方案

1. 在温度为 40℃、60℃、80℃、100℃和 120℃下考察烘烤时间为 10 min、20 min、30 min、40 min 和 50 min 时亚麻籽中生氰糖苷的含量;

2. 研究烘烤时间为 10 min、20 min、30 min、40 min 和 50 min 时温度对亚麻籽中生氰糖苷含量的影响。

四. HCN 的测定

测定方法见 2.2.1.1。

2.2.3.2 结果与分析

一. 烘烤时间的影响

试验结果见表 2-8 和图 2-7。

表 2-8 不同烘烤时间下测得的 HCN 含量 (mg/kg)
Table 2-8 Contents of HCN after different roasting time (mg/kg)

烘烤时间 (min)	10	20	30	40	50
40℃	86.832	66.42	46.008	42.032	33.176
60℃	77.760	59.282	38.392	28.528	20.800
80℃	68.320	42.120	25.584	18.748	15.940
100℃	65.660	33.228	15.174	7.9320	5.152
120℃	52.892	27.556	7.368	4.860	4.266

图 2-7 中回归曲线对应的回归方程分别为:

烘烤温度为 40℃时:

$$y_1 = 0.0282x^2 - 3.0119x + 114.18 \quad R^2 = 0.9878 \quad (2-17)$$

烘烤温度为 60℃时:

$$y_2 = 0.0232x^2 - 2.8407x + 104.62 \quad R^2 = 0.9958 \quad (2-18)$$

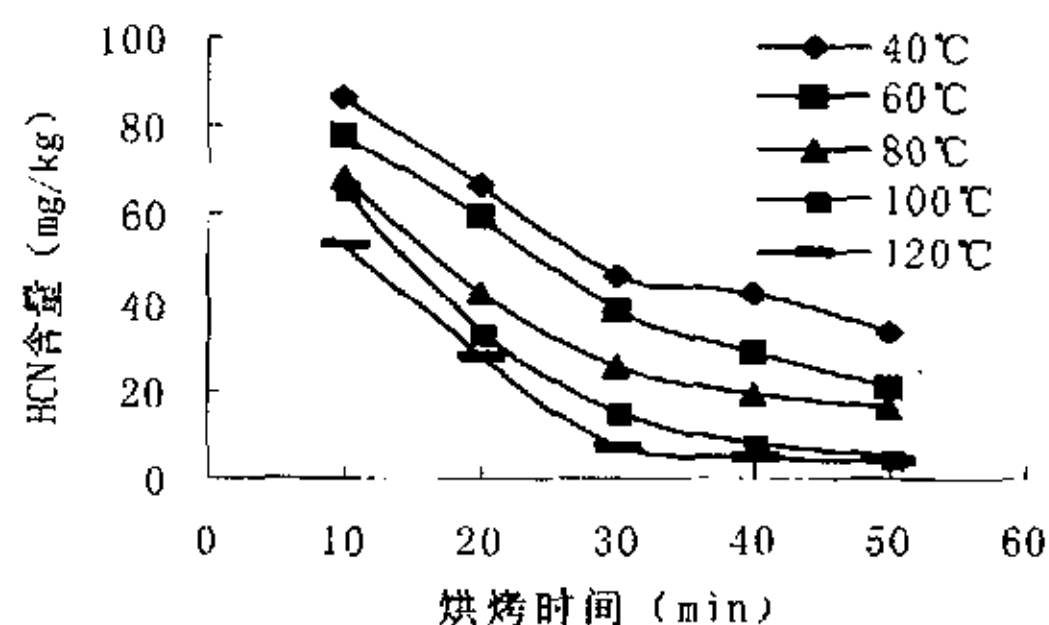


Fig. 2-7 Influence of roasting time on the content of HCN in flaxseed

图 2-7 烘烤时间对亚麻籽中 HCN 含量的影响

烘烤温度为 80℃ 时:

$$y_3 = 0.0403x^2 - 3.7021x + 100.82 \quad R^2 = 0.9981 \quad (2-19)$$

烘烤温度为 100℃ 时:

$$y_4 = 0.0501x^2 - 4.4681x + 104.38 \quad R^2 = 0.9960 \quad (2-20)$$

烘烤温度为 120℃ 时:

$$y_5 = 0.048x^2 - 0.8545x + 62.306 \quad R^2 = 0.993 \quad (2-21)$$

不难看出,在给定的温度下烘烤,测得的 HCN 含量随烘烤时间的延长而减少。这是因为在一定的温度下存在于亚麻籽中的 β -糖苷酶的活性增加,从而使得烘烤初期 HCN 的转化率增大。在 30 min 之前,HCN 的减少速率比较大,30 min 以后曲线变得比较平缓,说明减少速率变小,尤其是温度较高时这种趋势更加明显,当烘烤时间达到 40 min 时 HCN 的含量几乎不再变化。这可能是烘烤时间延长使得亚麻籽中的水分变少,酶的活性降低,因而生氰糖苷与氢氰酸之间的转化率降低。因此烘烤时间选择 30 min 是比较合适的。

二. 烘烤温度的影响

试验结果见表 2-9 和图 2-8。

表 2-9 不同烘烤温度下测得的 HCN 含量 (mg/kg)

Table 2-9 Content of HCN measured at different roasting temperatures (mg/kg)

烘烤温度 (℃)	40	60	80	100	120
30 min	46.008	38.392	25.584	15.174	7.368
40 min	42.032	28.528	18.748	7.9320	5.152
50 min	33.176	20.800	15.940	5.152	3.266

注:表中数据为 3 次测定值的平均值。

图 2-8 中回归曲线对应的回归方程分别为:

烘烤时间为 30 min 时:

$$y = 0.0004x^2 - 0.5601x + 68.722 \quad R^2 = 0.9933 \quad (2-22)$$

烘烤时间为 40 min 时:

$$y_2 = 0.0035x^2 - 1.0412x + 78.224 \quad R^2 = 0.9955 \quad (2-23)$$

烘烤时间为 50 min 时:

$$y_3 = 0.003x^2 - 0.8545x + 62.306 \quad R^2 = 0.9777 \quad (2-24)$$

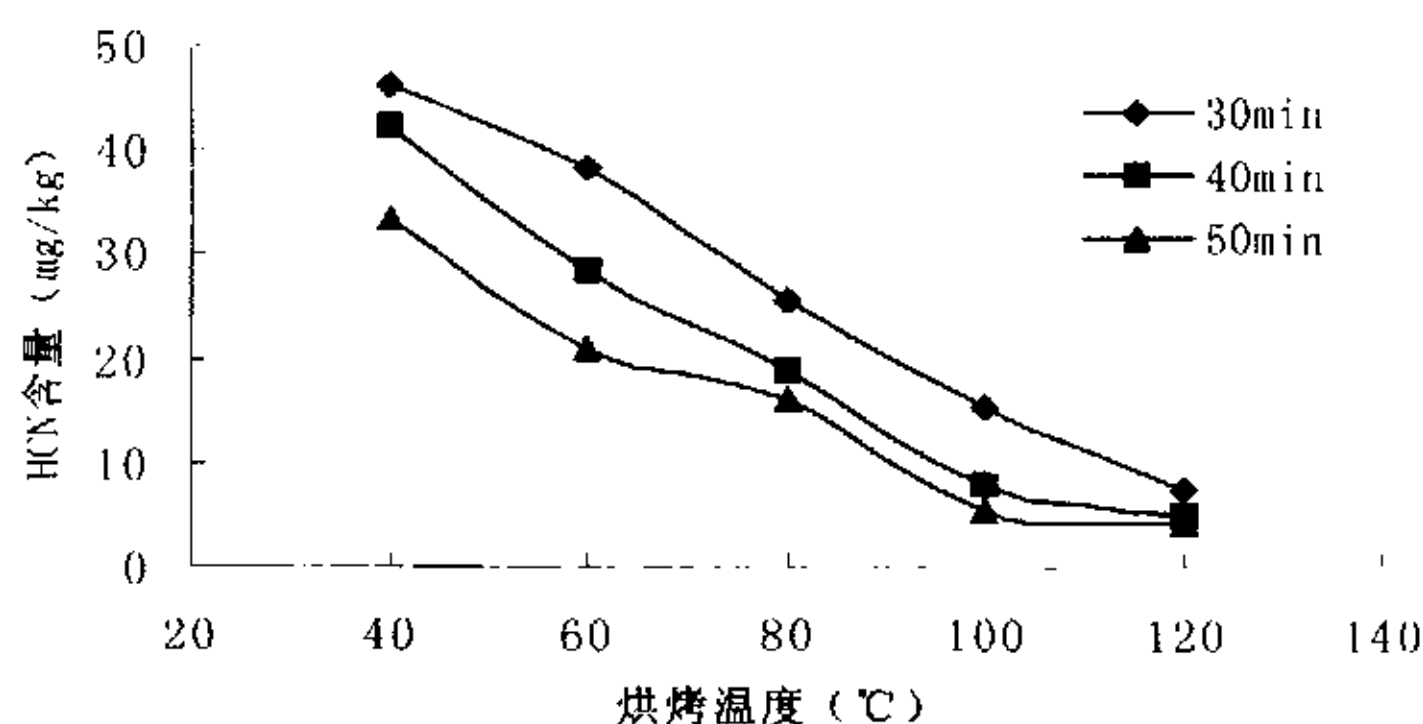


Fig. 2-8 Influence of roasting temperatures on HCN contents in flaxseed

图 2-8 烘烤温度对亚麻籽中 HCN 含量的影响

由表 2-9 和图 2-8 可以看出：温度对亚麻籽的脱毒效果影响比较明显。升高温度能增加脱毒效果的原因，一方面是因为升高温度可以使 β -糖苷酶的活性增加，加快了生氰糖苷向氢氰酸的转化速率，另一方面温度升高使水分的蒸发速率提高，从而可以携带 HCN 从亚麻籽中逸出。但温度过高时，生氰糖苷的去除速率呈减缓趋势，尤其是烘烤时间比较长时更是如此。当温度达到 100℃ 以后，由于蛋白质及亚麻胶变性，使得亚麻籽表面形成一层硬壳，增大了氢氰酸的逸出阻力。相比之下，烘烤 30 min 时这种现象就不是很明显。综合考虑脱毒效果与对营养成分的破坏作用两方面的影响，选定 100℃ 作为烘烤温度。

由上述分析结果可知：

1. 烘烤时间选择 30 min 是比较合适的；
2. 适宜的烘烤温度为 100℃。

2.2.4 蒸煮法

2.2.4.1 材料与方法

一. 仪器设备

主要仪器和设备：不锈钢煤电两用手提式消毒器（CRMDX-280 型）、真空恒温干燥箱（DZ-3BC）、千分之一电子天平（JA5003）。

二. 试验材料

同 2.2.3.1。

三. 试验方案

1. 考察 118℃、123℃、126℃ 下蒸煮时间对脱毒效果的影响；
2. 考察蒸煮时间为 15 min、20 min 和 25 min 时温度对脱毒效果的影响。

四. HCN 的测定

测定方法见 2.2.1.1。

2.2.4.2 结果与分析

一. 时间的影响

试验结果见表 2-10 和图 2-9。

表 2-10 蒸煮不同的时间后测得的亚麻籽中的 HCN 含量 (mg/kg)
Table 2-10 HCN contents measured after different autoclaving time (mg/kg)

时间 (min)	5	10	15	20	25
118℃	12.909	11.393	10.226	9.854	9.037
123℃	10.913	9.686	9.166	8.876	8.576
126℃	9.874	8.868	8.637	8.375	8.024

注：表中数据为 3 次测定值的平均值。

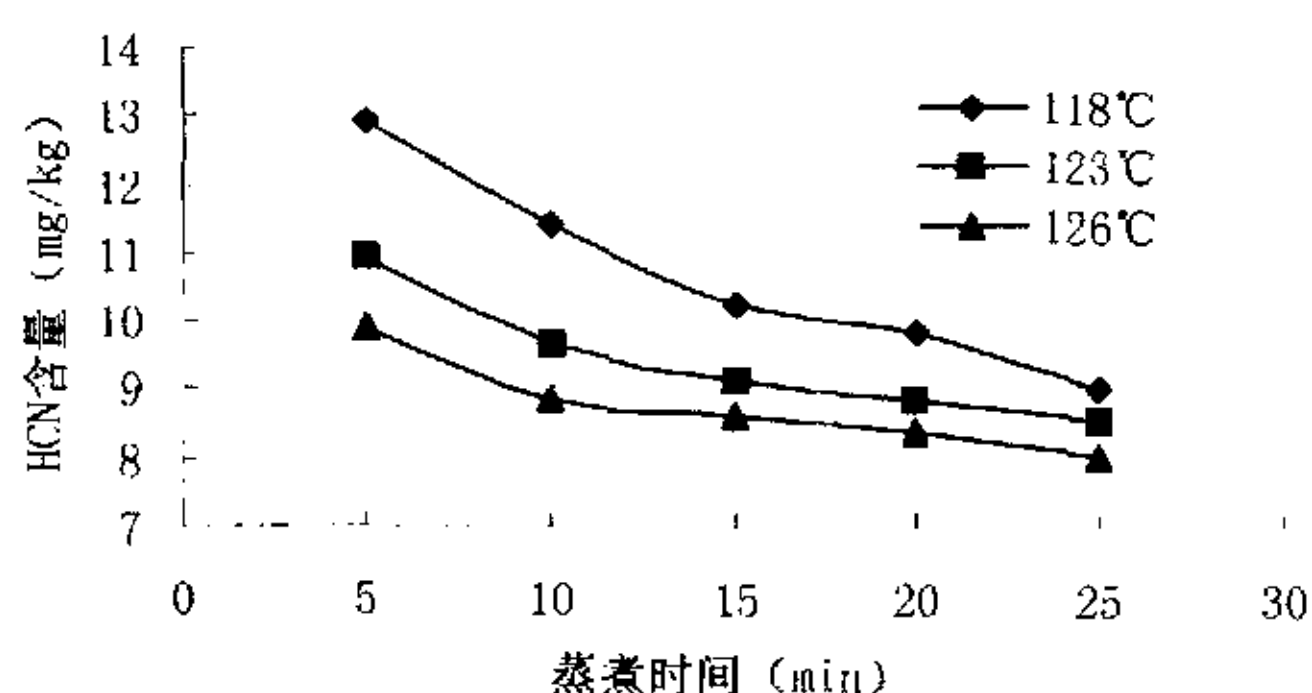


Fig. 2-9 Influence of autoclaving time on contents of HCN in flaxseed

图 2-9 蒸煮时间对亚麻籽中 HCN 含量的影响

图 2-9 中回归曲线对应的回归方程分别为：

蒸煮温度为 118℃时：

$$y_1 = -0.0005x^3 + 0.0301x^2 - 0.6859x + 15.677 \quad R^2 = 0.9955 \quad (2-25)$$

蒸煮温度为 123℃时：

$$y_2 = 0.006x^2 - 0.2883x + 12.137 \quad R^2 = 0.9845 \quad (2-26)$$

蒸煮温度为 126℃时：

$$y_3 = -0.0006x^3 + 0.0296x^2 - 0.5333x + 11.863 \quad R^2 = 0.9959 \quad (2-27)$$

从试验结果可以看出蒸煮法的脱毒效果非常理想，在蒸煮 5 min 时，118℃、123℃和 126℃三种温度条件分别使亚麻籽中的氢氰酸含量从未加工亚麻籽的 157.68 mg/kg 降低至 12.909 mg/kg、10.913 mg/kg 和 9.874 mg/kg。因为蒸煮法是一种在高压高温情况下进行的加工操作。在一定的温度下酶活性增加，便于生氰糖苷转化成 HCN，并使之释放。水蒸汽的存在可以促进酶反应或提高其传送 HCN 的能力。另外，高压作用也能使得生氰糖苷以及其它的抗营养因子的化学结构受到破坏甚至失去毒性，从而起到脱毒的作用。随着时间的增加，脱毒速率逐渐下降。这是因为亚麻籽中的糖苷酶逐渐在高温、高压下被钝化而失去活力，从而不能有效地使生氰糖苷转化成 HCN 并使之释放。因此，继续增加蒸煮时间并不能显著地增加脱毒效果。通过以上分析决定选用 25 min 作为蒸煮时间。

二. 温度的影响

试验结果见表 2-11 和图 2-10。

图 2-10 中回归曲线对应的回归方程分别为：

蒸煮时间 15 min

$$y_1 = 0.0414x^2 - 10.24x + 641.31 \quad R^2 = 0.9894 \quad (2-28)$$

蒸煮时间 20 min

$$y_2 = 0.0279x^2 - 6.8957x + 435.21 \quad R^2 = 0.9724 \quad (2-29)$$

蒸煮时间 25 min

$$y_3 = 0.02x^2 - 4.9542x + 314.65 \quad R^2 = 0.9705 \quad (2-30)$$

表 2-11 不同的蒸煮温度下测得的 HCN 的含量 (mg/kg)

Table 2-11 HCN contents measured at different autoclaving temperatures (mg/kg)

蒸煮温度	108℃	113℃	118℃	123℃	126℃
15 min	18.987	12.743	10.226	9.166	8.637
20 min	15.732	11.030	9.854	8.876	8.375
25 min	13.374	10.009	9.037	8.576	8.024

注：表中数据为 3 次测定值的平均值。

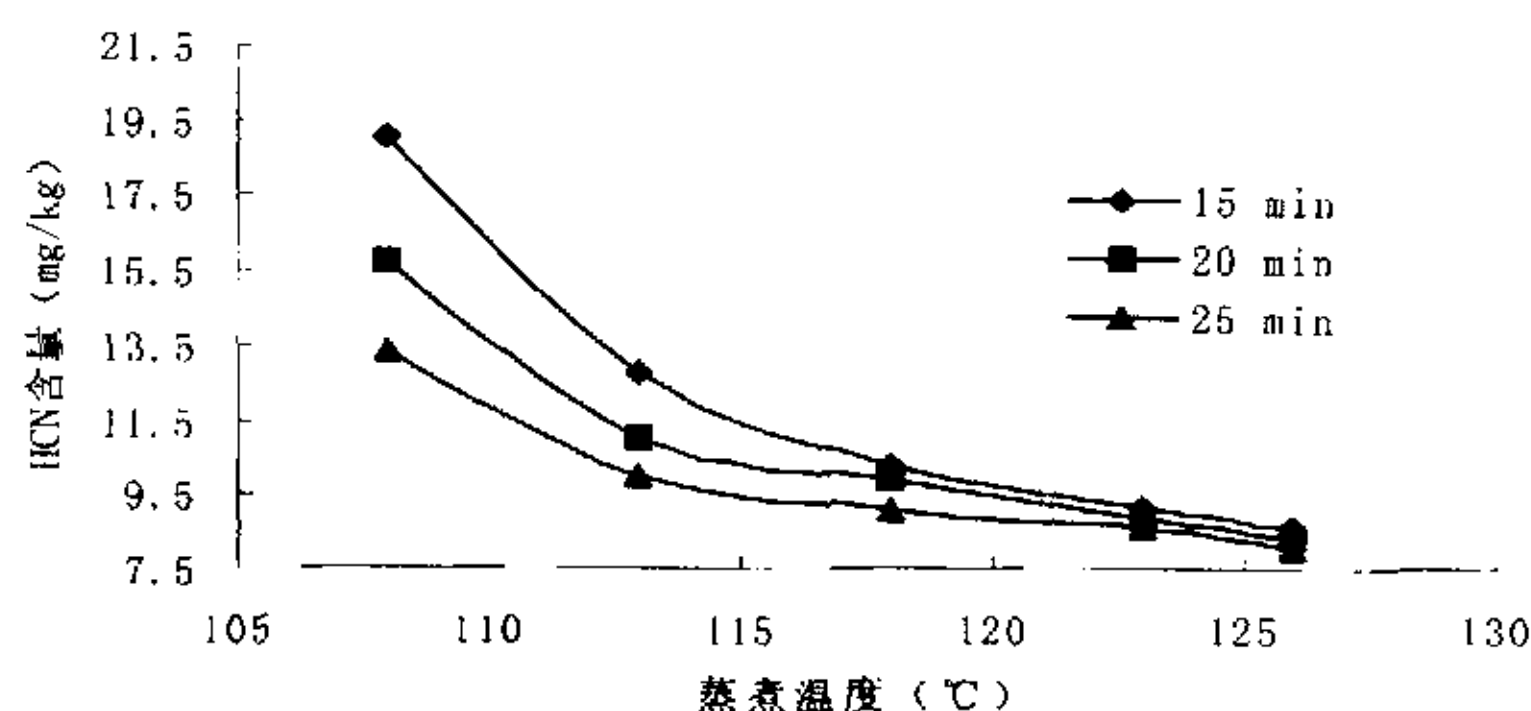


Fig. 2-10 Influence of autoclaving temperatures on contents of HCN in flaxseed

图 2-10 蒸煮温度对亚麻籽中 HCN 含量的影响

图 2-10 显示：提高蒸煮温度能有效地减少亚麻籽中的 HCN 含量。如前所述，因为蒸煮法是一种在高压高温情况下进行的加工操作，在一定的温度下酶活性增加，便于生氰糖苷转化成 HCN，并使之释放。水蒸汽的存在可以促进酶反应或提高其传送 HCN 的能力。另外，高压作用也能使得生氰糖苷以及其它的抗营养因子的化学结构受到破坏甚至失去毒性，从而起到脱毒的作用。随着温度和压力的增加，脱毒速率逐渐下降。这是因为亚麻籽中的糖苷酶逐渐在高温、高压下被钝化而失去活力，从而不能有效地使生氰糖苷转化成 HCN 并使之释放。考虑到继续提高蒸煮温度需要增加压力，决定选用 123℃ 作为蒸煮温度。

2.2.5 微波加热法

2.2.5.1 材料与方法

一、仪器设备

主要仪器和设备：家用微波炉 (WD800)、千分之一电子天平 (JA5003)。

二、试验材料

见 2.2.3.1。

三. 试验方案

1. 考察输出功率为 320 W、480 W、640 W 时不同加热时间对脱毒效果的影响;
2. 考察烘烤时间为 1 min、1.5 min 和 2 min 时不同输出功率对脱毒效果的影响。

四. 生氰糖苷的测定方法

测定方法见 2.2.3.1。

2.2.5.2 结果与分析

一. 时间的影响

试验结果见表 2-12 和图 2-11。

表 2-12 微波炉烘烤不同时间后测得的亚麻籽中的 HCN 含量 (mg/kg)

Table 2-12 HCN contents measured after different microwave roasting time (mg/kg)

烘烤时间 (min)	0.5	1	1.5	2	2.5
320 W	100.732	80.298	65.393	50.634	42.598
480 W	40.900	25.334	15.120	11.880	8.640
640 W	20.679	11.070	9.357	6.987	6.039

注: 表中数据为 3 次测定值的平均值。

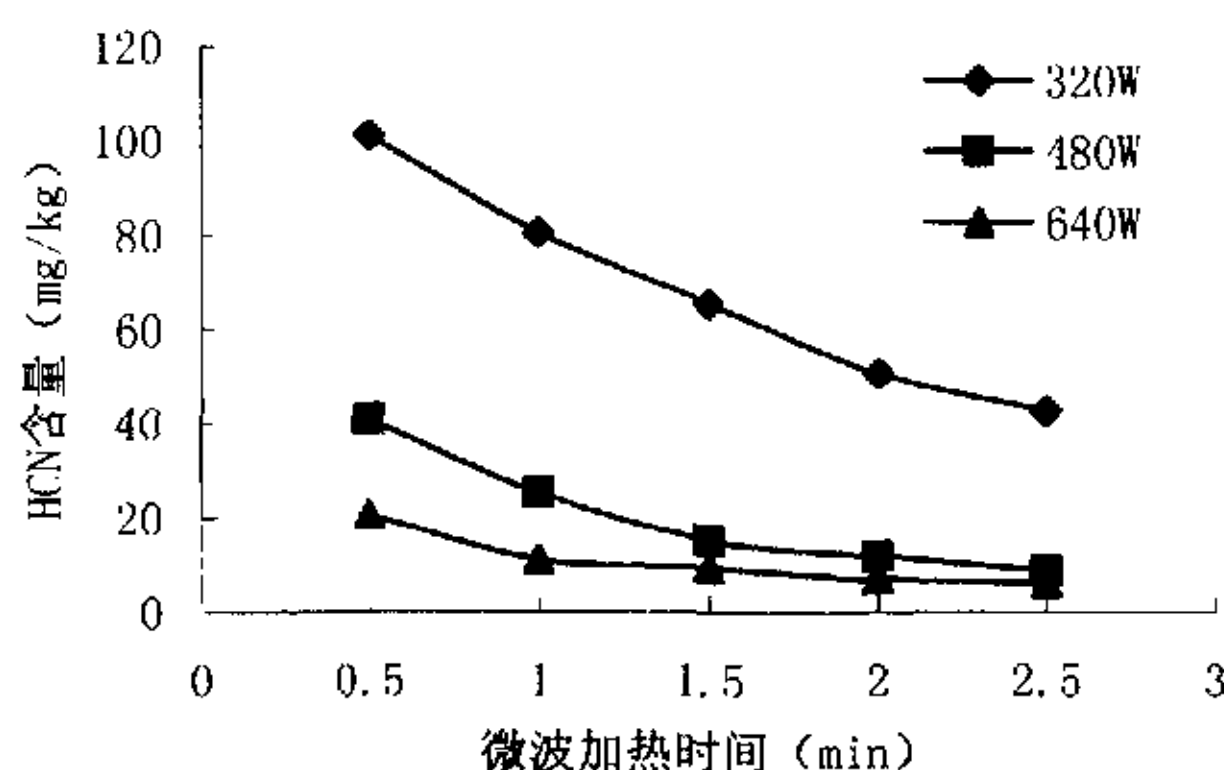


Fig. 2-11 Influence of microwave roasting times on detoxification results

图 2-11 微波炉烘烤时间对亚麻籽脱毒效果的影响

表 2-12 和图 2-11 显示: 不管输出功率多大都能起到脱毒作用, 这是由微波加热的特点所决定的。因为水的耗损因子比其它介质的要大, 所以在微波加热时水吸收能量最快, 因而升温也快, 这样就不会导致其它物质升温过快。这就是所谓的“调平”作用。由于微波加热的调平作用, 使得亚麻籽中的水分 (约含 8.7% 的水分) 迅速升温, 从而激活了糖苷酶的活性 (糖苷酶也升温, 只是速度比水慢而已), 迅速使生氰糖苷转化成氰醇, 继而裂解成 HCN。形成的 HCN 与蒸发的水分一道被释放出来。另外, 由于微波加热具有使被加热物质里外同时加热的特点, 这使得亚麻籽物料的外表面不会首先形成焦糊坚硬的外壳, 从而使水分和生成的 HCN 能比较容易地释放出来。从回归曲线可以看出, 当烘烤时间达到 2 min 以后脱毒效果没有明显增加。为防止营养成分受到破坏, 烘烤时间选定 2 min。

图 2-11 中回归曲线对应的回归方程分别为:

输出功率 320 W 时:

$$y_1 = 7.1263x^2 - 50.565x + 124.18 \quad R^2 = 0.9990 \quad (2-31)$$

输出功率 480 W 时:

$$y_2 = 9.036x^2 - 42.703x + 59.58 \quad R^2 = 0.9943 \quad (2-32)$$

输出功率 640 W 时:

$$y_3 = 4.7614x^2 - 20.957x + 29.168 \quad R^2 = 0.9576 \quad (2-33)$$

二. 输出功率的影响

试验结果见表 2-13 和图 2-12。

表 2-13 微波炉烘烤法不同输出功率下测得的亚麻籽中的 HCN 含量 (mg/kg)

Table 2-13 HCN contents measured at different output powers by microwave roasting method (mg/kg)

输出功率 (W)	160	320	480	640	800
1 min	110.732	80.298	25.334	11.070	4.860
1.5 min	90.112	65.393	15.120	9.357	4.380
2 min	75.663	50.634	11.880	6.987	3.455

注: 表中数据为 3 次测定值的平均值。

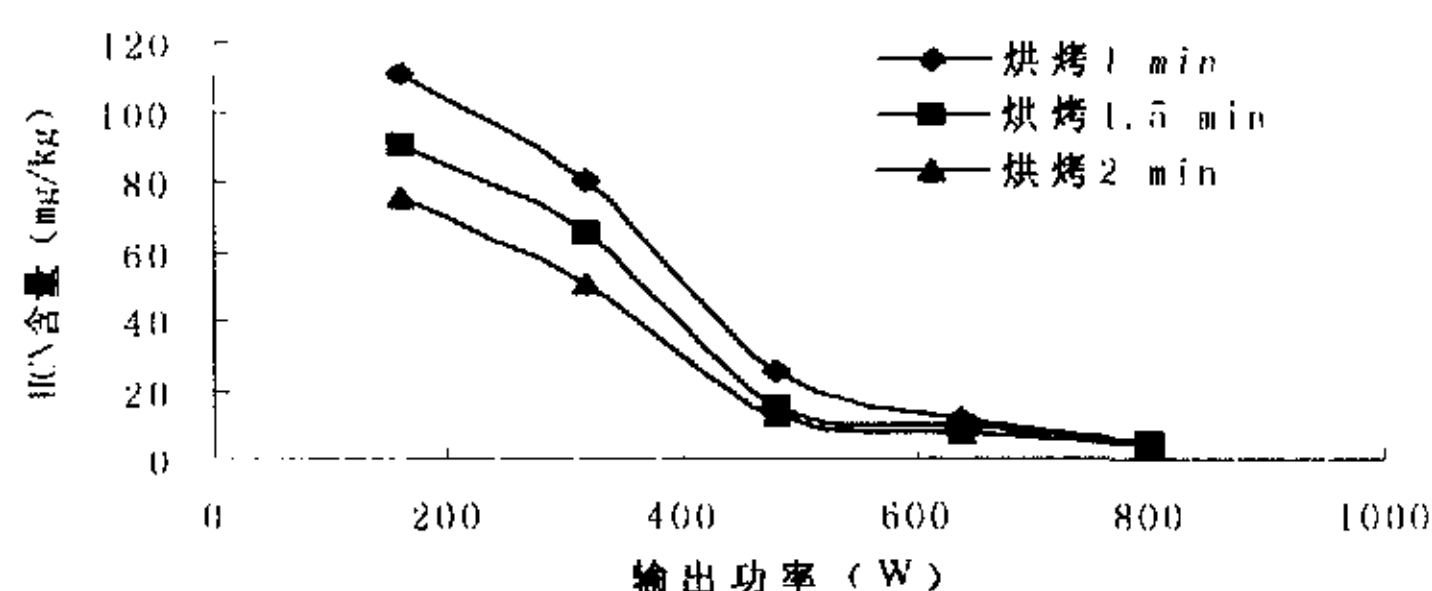


Fig. 2-12 Influence of microwave output power on detoxification results of flaxseed

图 2-12 微波输出功率对亚麻籽脱毒效果的影响

图 2-12 中回归曲线对应的回归方程分别为

微波加热 1 min 时:

$$y_1 = 0.0002x^2 - 0.4144x + 175.32 \quad R^2 = 0.9721 \quad (2-34)$$

微波加热 1.5 min 时:

$$y_2 = 0.0002x^2 - 0.3672x + 147.12 \quad R^2 = 0.9571 \quad (2-35)$$

微波加热 2 min 时:

$$y_3 = 0.0002x^2 - 0.3234x + 124.57 \quad R^2 = 0.9719 \quad (2-36)$$

输出功率从 160 W 开始每升高 160 W, 3 个烘烤时间对应的氢氰酸的去除量 (mg/kg) 分别为: 烘烤时间为 1 min: 30.434、54.964、14.264、6.210; 烘烤时间为 1.5 min: 24.719、50.273、5.763、4.977; 烘烤时间为 2 min: 25.031、38.754、4.893、3.532。在输出功率达到 480 W 之前, 生氰糖苷的去除速率远远大于 480 W 以后的去除速率。当输出功率达到 640 W 以后, 虽然生氰糖苷的含量继续降低, 但幅度已经很小, 而且试验中发现输出功率达到 800 W 时在不到 2 min 的时间内亚麻籽就出现焦糊状态。为了保证脱毒效果又防止出现过热状态, 选定输出功率为 640 W。

2.2.6 超临界萃取法

2.2.6.1 材料与方法

一. 仪器设备

主要仪器和设备: HA121-50-01 型超临界二氧化碳萃取装置、恒温振荡水浴锅、旋转蒸发器、中空纤维超滤装置(截留分子量为 20000 Dalton)、pH 计(PB-20)、高速离心机、咖啡磨、冷藏柜、千分之一电子天平(未标注的各仪器设备的型号同前)。

主要试剂: 乙醇、氢氧化钠、盐酸、四氢呋喃。

二. 试验材料

亚麻籽产于黑龙江省兰西县, 品种为内亚 3 号, 2003 年 6 月购入。经筛选去杂后用咖啡磨磨碎再经超临界 CO₂ 萃取装置萃取 1 小时, 得到脱脂亚麻籽粉备用。

三. 试验方案

1. 考察不同萃取时间对脱毒效果的影响;
2. 考察不同压力下的脱毒效果;
3. 考察不同萃取温度对脱毒效果的影响;
4. 考察不同调节剂浓度对脱毒效果的影响;

四. HCN 的测定方法

测定方法见 2.2.1.1。

2.2.6.2 结果与分析

一. 时间的影响

实验结果见表 2-14。

表 2-14 超临界萃取(SFE)不同时间后亚麻籽粉中 HCN 含量(mg/kg)
Table 2-14 HCN contents in flaxseed after SFE at different extraction cycles (mg/kg)

时间 T (min)	10	20	30	40	50
HCN 含量	136.57	130.22	127.84	117.36	115.77

注: 压力 P=30 MPa, 温度 t=60℃, 调节剂为 70% 的乙醇, 添加量为 138 mL/100 g 脱脂亚麻籽粉。数据为 3 次测定值的平均值。

二. 温度的影响

实验结果见表 2-15。

表 2-15 不同温度下超临界萃取后亚麻籽粉中 HCN 含量(mg/kg)
Table 2-15 HCN contents in flaxseed after SFE at different extraction temperatures (mg/kg)

温度(℃)	40	50	60	70	80
HCN 含量	146.57	134.08	127.84	112.53	110.80

注: 压力 P=30 MPa, 时间 T=30 min, 调节剂为 70% 的乙醇, 添加量为 138 mL/100 g 脱脂亚麻籽粉。数据为 3 次测定值的平均值。

三. 压力对脱毒效果的影响

实验结果见表 2-16。

表 2-16 不同压力下超临界萃取后亚麻籽粉中 HCN 含量(mg/kg)
Table 2-16 HCN contents in flaxseed after SFE at different extraction pressures (mg/kg)

压力(MPa)	20	25	30	35
HCN 含量	119.09	122.33	127.84	134.64

注: 温度 t=60℃, 时间 T=30 min, 调节剂为 70% 的乙醇, 添加量为 138 mL/100 g 脱脂亚麻籽粉。数据为 3 次测定值的平均值。

四. 调节剂浓度对脱毒效果的影响

实验结果见表 2-17。

表 2-17 不同夹带剂浓度下超临界萃取后亚麻籽粉中 HCN 含量 (mg/kg)
Table 2-17 HCN contents in flaxseed after SFE at different modifier concentrations (mg/kg)

浓度 (%)	50	60	70	80	90	100
HCN 含量	115.66	125.81	127.84	131.66	139.32	145.25

注：压力 P=30 MPa，时间 T=30 min，温度 t=60℃，调解剂为 70% 的乙醇，添加量为 138 mL/100 g 脱脂亚麻籽粉。表中数据为 3 次测定值的平均值。

表 2-14 显示，在其它实验条件不变的情况下，随着萃取时间的延长，HCN 的含量逐渐减少。当萃取时间超过 40 min 以后 HCN 的减少幅度变得很小，因此，较理想的萃取时间为 40 min。

从表 2-15 可以看出，随着萃取温度的提高，亚麻籽粉中生氰糖苷的含量逐渐减少，但减少幅度不大。温度超过 70℃ 以后生氰糖苷含量基本不变，因而，在考虑能耗的前体下选择 70℃ 是合适的。

表 2-16 显示的结果说明随着萃取压力的增加，HCN 的含量逐渐增加，因此，在综合考虑脱毒效果和工艺要求的前体下选择萃取压力为 20 MPa。

表 2-17 说明，夹带剂的浓度对亚麻籽粉中 HCN 的含量影响比较明显。随着浓度的增大，亚麻籽粉中 HCN 含量越来越高，这是因为系统中水分含量逐渐降低使得糖苷酶的活力逐渐降低的缘故，因此在实验条件下确定夹带剂的浓度为 50%。

2.3 几种脱毒方法的比较

表 2-20 6 种方法脱毒后亚麻籽中 HCN 含量 (mg/kg)
Table 2-20 Comparison of HCN contents obtained by 6 methods (mg/kg)

脱毒方法	HCN ¹ (mg/kg)	同原亚麻籽相比的去除率 (%)
原亚麻籽	157.680	
乙醇-氨-水/正己烷提取		
一次	75.680	52.00
二次	31.540	80.00
三次	17.340	89.00
蒸煮	8.576	94.56
微波加热烘烤	6.987	95.57
烘箱烘烤	15.174	90.38
水煮	18.729	88.12
超临界萃取	97.070	38.44

注：¹HCN=氢氰酸
溶剂法的溶剂系统为 85%乙醇+5%氨+10%水；
蒸煮法温度为 123℃，时间为 25 min；
微波加热烘烤法时间为 2 min，输出功率为 640 W；
水煮法温度 80℃，溶剂倍量为 10；
超临界萃取法温度为 70℃，压力为 30 MPa。

前面研究了 6 种亚麻籽脱毒工艺。从实验结果来看, 各种工艺的脱毒效果不尽相同。表 2-19 列出了 6 种脱毒方法在最佳工艺参数条件下的脱毒结果。

从表 2-20 的结果可以看出, 微波加热烘烤法的脱毒效果最好, 在实验条件下去除了亚麻籽中 95% 以上的生氰糖苷; 其次是蒸煮法, 生氰糖苷的去除率为 94.56%。脱毒效果最差的是超高压法, 其去除率仅为 38.44%。从脱毒效果来看, 6 种方法的排列顺序为: 微波加热烘烤法 > 蒸煮法 > 烘箱烘烤法 > 溶剂法 (3 次) > 水煮法 > 超高压。值得一提的是本实验的结果与某些已有的研究结果存在着差异。K. T. Madhusudha 等人指出, 用水煮法脱毒后亚麻籽粉中没有检测出生氰糖苷, 即全部被去除^[35], 而在本实验中只去除了 88.12% 的生氰糖苷。其原因可能是脱毒工艺上存在着差异, 抑或是测定方法不同所致。

不管采用哪种脱毒工艺, 都应根据具体工艺要求和实际条件及生产成本等因素综合考虑, 同时还要考虑其它加工工艺 (如提取木脂素) 及其对产品中营养成分 (如蛋白质和氨基酸等) 的影响情况。

2.4 本章小结

采用溶剂法、水煮法和物理加工法对亚麻籽进行脱毒, 得出了以下主要结论:

1. 根据加水量不同考察了甲醇、乙醇和异丙醇各溶剂系统对生氰糖苷的去除效率, 并从经济性、安全性和去除力的角度综合考虑并确定了由乙醇 (85%) + 氨水 (5%) + 水 (10%) (v/v/v) + 正己烷组成的溶剂系统用于去除亚麻籽中的生氰糖苷是最合适的; 考察了溶剂系统在不同温度下的脱毒效果, 确定 40℃ 为最佳温度; 以不同浸提次数对生氰糖苷的去除效率为考察指标, 确定最佳浸提次数为 3 次。
2. 在浸提实验的基础上, 根据加水倍量、浸提温度、浸提时间和生氰糖苷去除量之间的关系, 确定了水煮法的最佳温度为 80℃, 最合适的加水倍量为 10, 最合适的浸提时间为 120 min。
3. 以亚麻籽粉中测得的 HCN 含量为指标, 考察了烘烤法中温度和烘烤时间对实验指标的影响, 最后确定最佳烘烤时间和烘烤温度分别为 30 min 和 100℃。
4. 考察了蒸煮法中不同蒸煮温度和不同蒸煮时间对脱毒效果的影响, 通过分析和评价, 确定了蒸煮法的最佳时间为 25 min, 最适温度为 123℃ (对应的压力为 0.120 MPa)。
5. 根据输出功率和烘烤温度对脱毒效果的影响关系确定了微波加热烘烤法的输出功率和烘烤时间的最佳值分别为 640 W 和 2.5 min。
6. 确定了超临界萃取法的最佳温度为 70℃、最佳萃取时间为 40 min、最佳萃取压力 20 MPa、最佳调节剂浓度 50%。
7. 根据实验结果求得了溶剂法、水煮法、蒸煮法、烘烤法和微波加热法等 5 种脱毒方法的回归方程。

第三章 亚麻籽木脂素提取工艺研究

3.1 植物雌激素简介

植物雌激素 (Phytoestrogen) 是源自植物的化合物, 这种化合物在结构和功能上类似于哺乳动物雌激素, 对预防癌症、心脏病、更年期综合症和骨质疏松症等具有重要作用。雌激素影响雌性和雄性可再生组织的生长和功效, 维护骨骼系统和中枢神经系统, 保护心血管系统, 预防结肠癌和皮肤老化^[61]。

植物雌激素按功能被定义为具有促进哺乳动物雌激素作用并且在结构上与哺乳动物雌激素 17 β -雌二醇 (E2) 相似的物质。植物雌激素既具有兴奋剂的功能又具有抗兴奋剂的功能。作为雌激素兴奋剂, 植物雌激素类似内生雌激素可产生雌激素作用; 作为抗兴奋剂它们可以阻碍或改变雌激素受体 (ER) 的作用并抑制雌激素活性, 产生抗雌激素作用^[61]。

不论是基因组还是非基因组机理都能解释植物雌激素对人体健康的作用。植物雌激素能够与酶和受体之间相互反应, 而且, 由于它们的结构稳定和分子量小, 所以它们能够通过细胞膜。这些相互反应使得它们能够与 ERs 键合诱发出特定的雌激素响应基因产品, 干扰类固醇荷尔蒙代谢或作用, 改变 ER 的结构和影响其转录。一些作用的基因组机理包括对 ERs 的雌激素和抗雌激素作用, 而其它的作用可能不包括与 ERs 的直接反应。不涉及 ERs 的非基因组作用包括: 诱导癌细胞分化, 抑制酪氨酸激酶和 DNA 局部异构酶 (Topoisomerase) 的活性, 压制植物雌激素的抗氧化作用。其它的作用发生在细胞水平和分子水平, 并影响类固醇和脂肪酸的生物合成与代谢, 血清类固醇载体蛋白 (性类固醇键合蛋白和 α -胎蛋白) 及荷尔蒙向膜和原子核受体的细胞间传送和跨膜传送。作为与雌激素相象的化合物, 植物雌激素还能够诱发哺乳动物的动情期^[61]。

已经发现植物中存在的一些天然产生的化合物具有雌激素 (Estrogen) 的特性。植物雌激素根据其结构分为异黄酮 (Isoflavones)、木脂素 (Lignans) 和香豆素类 (Coumestans) (图 3-1)。另外, 还有人把植物雌激素分成两大类, 即异类黄酮 (Isoflavonoids) 和木脂素及属于它们的四个种类 (图 3-2)^[62]。

木脂素属于植物雌激素的一种, 它和异类黄酮相似, 也具有一个双苯环系统, 但它是基于 2,3-取代的苄基丁烷构架。它们与主要的异黄酮糖苷配基是立体异构体, 以外消旋混合物的形式存在于自然界^[62]。

这些化合物存在于谷物、种子及其它富含纤维的食品中, 尤其是在亚麻籽中的含量最高。开环异落叶松树脂醇、马台树脂醇、落叶松树脂醇和异落叶松树脂醇是植物中主要的木脂素。它们以糖苷配基或以单糖苷和二糖苷的形式存在于植物中。对于这些化合物的雌激素性能人们了解的很少, 但确认它们是被肠道内的微生物群落经过一系列反应转换成哺乳动物雌激素肠内脂 (Enterolactone, ENL) 和肠二醇 (Enterodiols, END) 的。

现在, 人们的研究集中于人体或某些动物体内的木脂素, 即哺乳动物木脂素。肠内脂和肠二醇是存在于血清、尿液、胆汁和精液中的主要的木脂素, 因为它们在动物体内产生的化合物与在植物中产生的相对应, 所以它们通常被叫做哺乳动物木脂素, 以区别于植物木脂素。哺乳动物木脂素不同于植物 (膳食) 木脂素之处在于: 前者只在苯环的间位有酚羟基。这些木脂素的前体是开环异落叶松树脂酚 (SECO) 和马台树脂 (MAT)。

流行病学研究表明,木脂素可以减少癌症的危险。辅用亚麻籽对早期结肠癌和乳腺癌具有积极的预防作用,并且对肾功能障碍具有潜在的疗效。对绝经妇女,食用整粒亚麻籽还可降低血清低密度脂蛋白(LDL)胆固醇的密度。

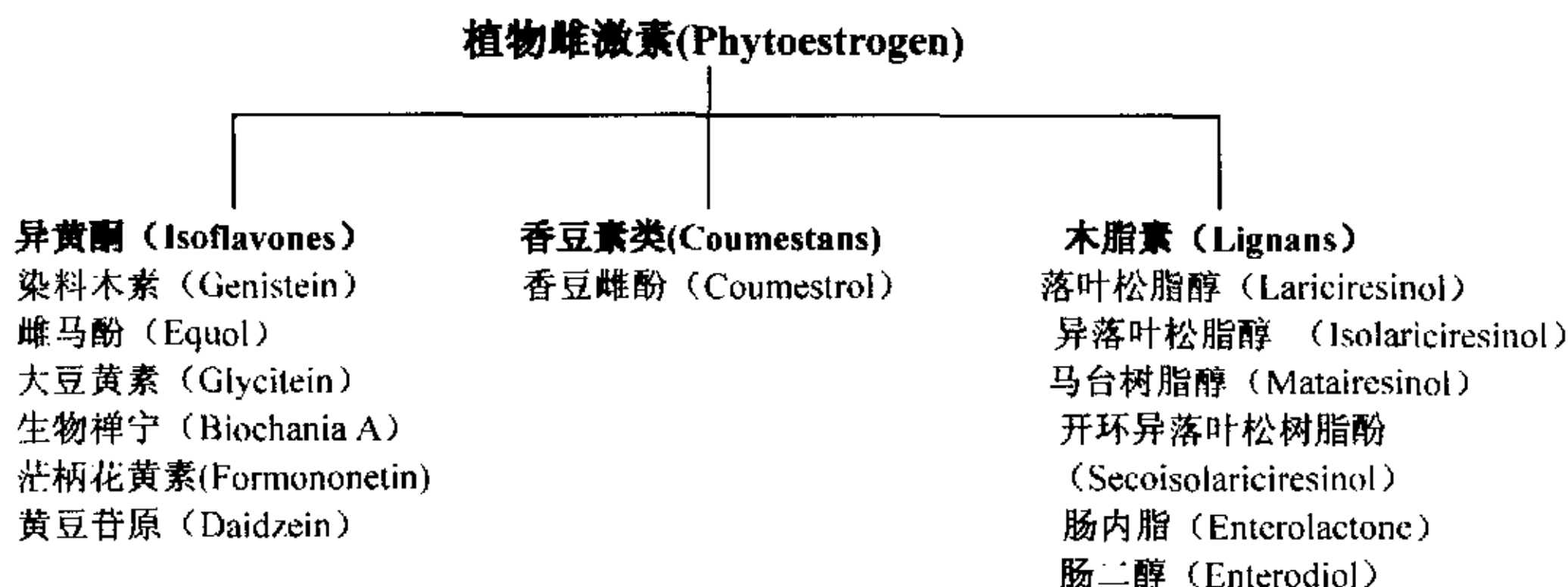


Fig. 3-1 Classification of phytoestrogens

图 3-1 植物雌激素的分类

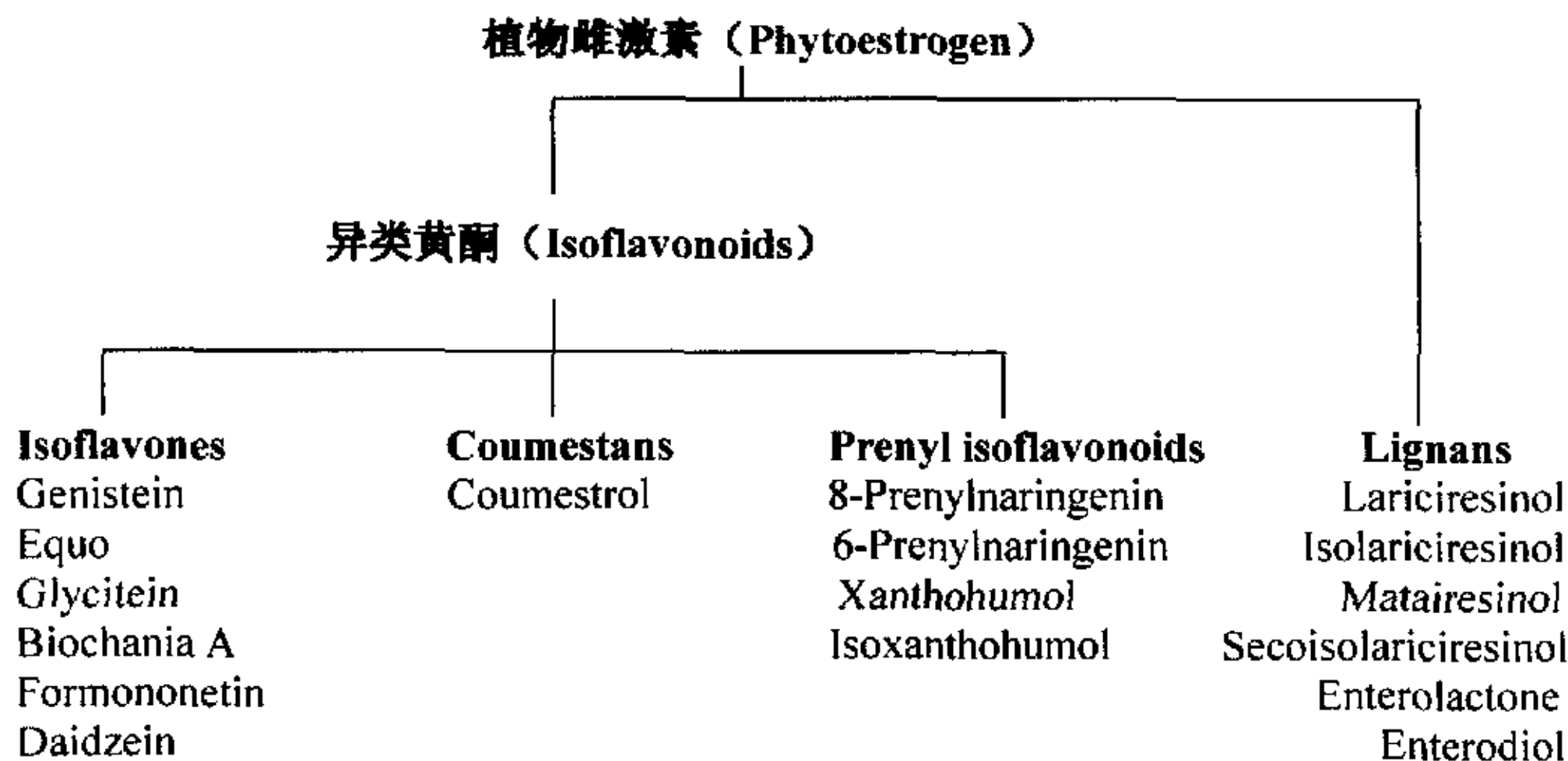


Fig. 3-2 The relationship between the various groups of phytoestrogens and members of each group

图 3-2 植物雌激素各组之间的相关关系

已知的两种形成 END 和 ENL 的植物中的前体分别为 MAT 和 SECO,END 也可以形成 ENL。另外, MAT 和 SECO 的糖苷也是 END 和 ENL 的植物前体,例如马台树脂醇苷(Matairesinoside)、开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷(Secoisolariciresinol diglucoside, SDG)和开环异落叶松树脂酚 4-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(Glucopyranoside)等等,因为它们能被广泛存在于肠内微生物的 β -糖苷酶很容易地水解成糖苷配基。SDG 是亚麻籽木脂素的主要成分,脱脂粉中的含量为 11.7~24.1 mg/g,整粒亚麻籽的含量为 6.1~13.3 mg/g^[62]。

值得关注的是,植物雌激素除了具有前面提到的各种作用以外,还可能有负面作用。

人们对植物雌激素的机理和潜能还没有完全弄清楚,而且它们还可能充当潜在的内分泌系统的破坏者,因此在服用雌激素时应当谨慎。一些研究人员提及了与植物雌激素相关的一些顾虑,如食用豆奶使婴儿血浆中异黄酮的浓度增加、非荷尔蒙性第二植物代谢物调解性类固醇代谢,以及植物雌激素对甲状腺的影响等。另外,最近有人评价了植物雌激素潜在的毒性。羊食用大量的三叶草以后会出现脱毛和可再生性功能紊乱,印度豹食用大豆产品食物时生育能力降低,而停止

食用这类食物时生育能力恢复正常。包括植物雌激素在内的植物药品的毒性在有关的文献中也有记载。

1997年 Setchell 等人的研究表明^[63]：食用豆基配方的婴儿，在其成年早期，血浆中的黄豆苷原和染料木素的浓度比雌二醇 E2 的浓度高 13000~22000 倍，同摄入异黄酮的正常成年人相比也是成倍增加。这引起了人们对植物雌激素对健康的益处与它的长期作用的关注，这些作用包括对发育之中的及发育成熟的神经功能和对大脑在围产期期间植物雌激素与 E2 之间交互作用的影响。2003 年 Lewis 的试验表明：40 mg/kg 的剂量的异黄酮诱发了刚出生的老鼠的永久性的动情期；而预期的 4 mg/kg 的剂量对食用豆基配方的婴儿却没有任何作用，于是有人设想食用豆基配方可能会对婴儿的健康起保护作用。由此可见，就植物雌激素对未成年人的作用而言，不同研究人员的研究结果之间有相互矛盾之处。因此，还需要进行进一步的研究以了解植物雌激素对人体的益处和负面作用。

作为潜在的内分泌系统的破坏者，植物雌激素可能起到抗雌激素的作用而对雌性研究对象的可再生健康产生危害。对雄性研究对象的发育情况的研究表明，高剂量的染料木素改变了阉割后的处于后青春期的老鼠的垂体反应和基础黄体荷尔蒙(LH)代谢。幼鼠服用香豆雌酚(Coumestrol)能抑制睾丸激素的浓度并在成年期产生异常的性行为。对培养的成淋巴细胞进行的研究表明香豆雌酚具有诱变剂和断裂剂的作用。最近的一些研究结果指出，在出生前接触植物雌激素可能在睾丸发育期间与血小板中的生长因子产生相互作用。然而，Kurzer 2002 年的报告指出食用大豆异黄酮对成年人的精子质量没有负面影响。最近对处于妊娠期和哺乳期的老鼠进行的“染料木素（每天 0~10 mg/kg）对长期生殖作用的影响”的研究表明：染料木素对精子总数量、游动精子的数量及精子的活动性没有显著影响，对睾丸的基因表达也没有影响。青少年补充异黄酮后对骨质生长也没有显著影响。还需要进行进一步研究以评估男性发育期间摄入植物雌激素可能产生的危险。植物雌激素对胸腺的重量及其对免疫系统的影响也引起了人们的关注。对切除卵巢的成年老鼠注射染料木素后，胸腺的重量产生了剂量依赖性减少，胸腺重量减少了 80%。另外，一些研究人员还注意到植物雌激素对甲状腺素、胰岛素和胰高血糖素的影响作用。甲状腺功能减退(Hypothyroid)与婴儿食用大豆食物有关。这说明患有甲状腺疾病的男性和女性应当慎用植物雌激素^[63]。

在美国，对充当营养补充品的植物雌激素产品的标准化方法、制备方法和提取方法都有法规限制，因为这些营养补充品还没有经过充分的临床试验，因此应当对它们进行严格管理并使人们对这一点有足够的重视。

在过去的几年中，对植物雌激素的研究急剧增加，这一点可以从出版物的数量上看出（具体数量见第一章图 1-4）。然而，还存在着许多问题，还需要进一步的研究以确定植物雌激素对人体各个系统的安全性、对人体有益和有害的剂量、对雌激素响应的性别差异、植物雌激素化学分类方面的差异以及植物雌激素可能对其它药物或食品产生的影响。由于功能和结构方面的差别，植物雌激素的生理活性也是极具可变性的，而且可能存在着其它的未被研究的作用。

植物雌激素普遍存在于人类的食物之中，对细胞、动物和人体系统能够产生许多生理作用。这些作用多数对人体的健康是有益的，尽管已经发现有些研究结果是相互矛盾的，并且需要进一步的研究来证实这些结论。雌激素化合物和它们的活性是复杂的。正是因为植物雌激素存在着这些复杂性，故必须谨慎地对它们作出解释。

3.2 溶剂法

3.2.1 仪器设备及试验方案

一、仪器设备

主要仪器和设备：真空恒温干燥箱、恒温振荡水浴锅、旋转蒸发器、中空纤维超滤装置、酸度计、高速离心机、咖啡磨、冻干机（DF01）、冷藏柜、千分之一电子天平（仪器设备型号同前）。

主要试剂：甲醇、乙醇、异丙醇、氢氧化钠、盐酸。

二、试验材料

亚麻籽产于黑龙江省兰西县，品种为内亚3号，2003年6月购入，经筛选去杂后用咖啡磨磨成粉，再经石油醚或正己烷脱脂后用真空恒温干燥箱过夜干燥。

三、试验方案

1. 用甲醇、乙醇和异丙醇作溶剂，以木脂素（包括SDG和其它种类的木脂素）的得率为实验指标考察3种溶剂对实验指标的影响，根据提取效率和经济性及溶剂残留等综合效果确定最终选用的提取溶剂；

2. 考察不同温度对选定的溶剂的得率的影响，提取时间为24 h；

3. 考察不同的溶剂浓度对木脂素得率的影响；

4. 建立中空纤维超滤装置过滤木脂素提取液的通量模型；

5. 建立提取木脂素的回归方程。

3.2.2 实验结果与分析

一、溶剂系统提取木脂素的效率比较

实验结果见表3-1和图3-3。

表3-1 不同提取时间甲醇、乙醇、异丙醇三种溶剂系统提取木脂素的效率比较（g/100g脱脂粉）

Table 3-1 Comparison of extraction effectiveness of different solvents(g/100g oil-free flaxseed meal)

时间 (h)	4	8	12	16	20	24	28
甲醇	3.200	4.079	4.766	5.114	5.832	6.994	6.904
乙醇	3.537	4.948	5.412	5.786	6.840	7.798	7.796
异丙醇	3.076	3.825	4.215	4.832	5.056	6.313	6.290

注：三种溶剂的浓度都为70%，提取时间为24 h。

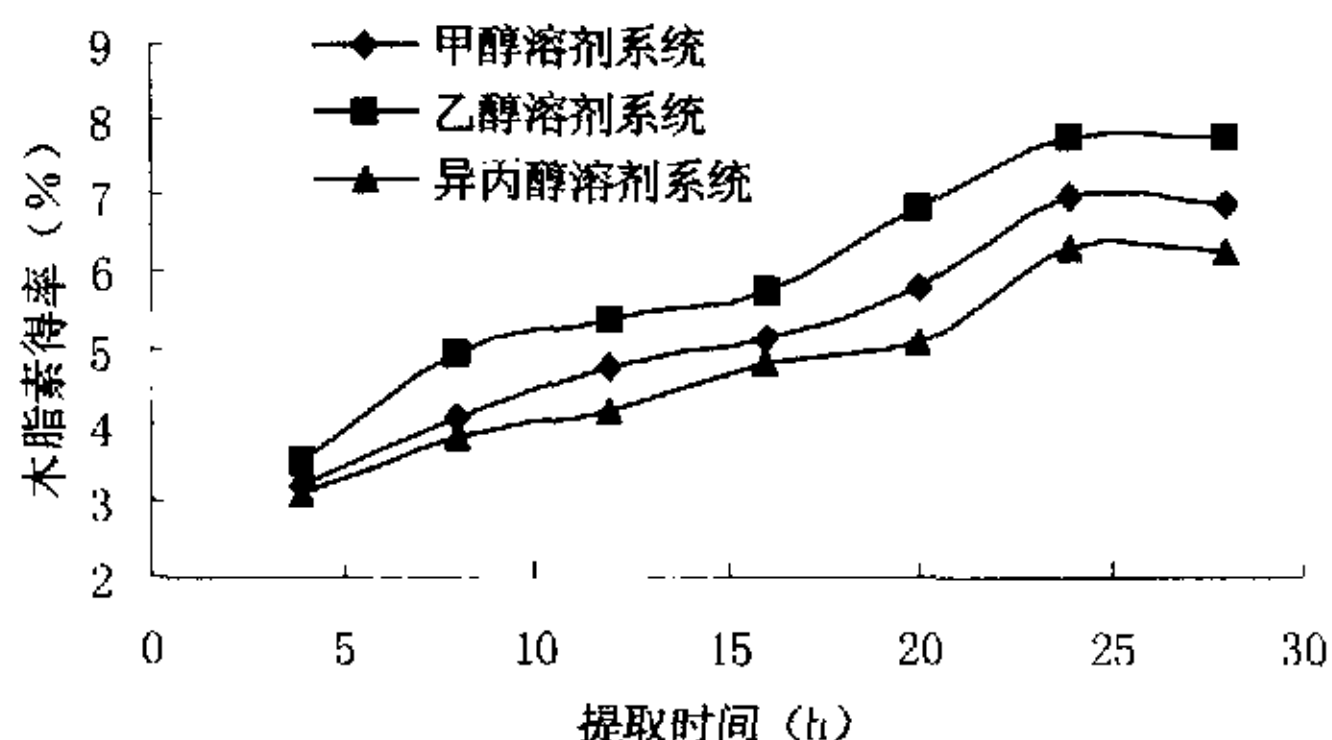


Fig. 3-3 Comparison of extraction effectiveness of different solvents

图3-3 甲醇、乙醇、异丙醇三种溶剂系统提取SDG的效力比较

从实验结果可以看出：在相同的提取时间下，乙醇溶剂系统的提取效率最高。三种溶剂系统的效率顺序为乙醇溶剂系统>甲醇溶剂系统>异丙醇溶剂系统。在实验条件下，随着提取时间的增加，木脂素的得率逐渐增加。提取时间为 24 h 的木脂素得率达到最高值，此时乙醇、甲醇和异丙醇溶剂系统的得率分别为 7.798%、6.994%和 6.313%。提取时间超过 24 h 以后木脂素的提取率基本不再增加。由此可见选择乙醇为提取溶剂系统并选择提取时间为 24 h 是合适的。

二、提取温度对木脂素得率的影响

实验结果见表 3-2 和图 3-4。

表 3-2 不同温度下乙醇提取木脂素的得率 (g/100g 脱脂粉)

Table 3-2 Recovery of lignans obtained by ethanol at different temperatures (g/100g oil-free meal)

温度 (℃)	20	30	40	50	60
木脂素得率	7.798	7.808	7.812	7.825	7.842

注：提取时间为 24 h，乙醇浓度为 70%。

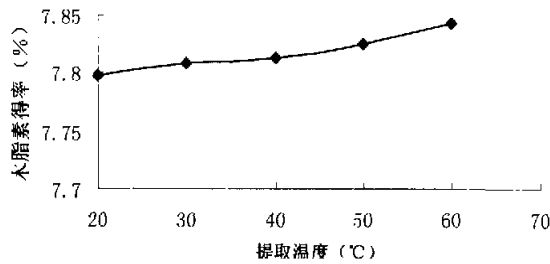


Fig. 3-4 Influence of extraction temperatures on recovery of lignans
图 3-4 提取温度对木脂素得率的影响

从图 3-4 可以看出，温度对木脂素得率的影响很小，不同温度下木脂素的得率相差无几，也就是说木脂素的得率基本不随提取温度的改变而改变。因而研究人员通常在室温下提取木脂素，这样可以大大简化操作步骤，又不影响木脂素的提取率。本实验确定提取温度为室温。

三、溶剂浓度对木脂素得率的影响

实验结果见表 3-3 和图 3-5。

图 3-5 中曲线的回归方程为：

$$y = -0.0033x^2 + 0.4807x - 9.8476 \quad R^2 = 0.9782 \quad (3-1)$$

由图 3-5 可以看出：乙醇浓度对木脂素得率的影响非常显著。在乙醇的浓度达到 70% 之前，随着浓度的增加，木脂素的得率逐渐增加；浓度超过 70% 以后，木脂素的得率逐渐减少。也就是说，溶剂中的含水量对木脂素的得率影响很大。在含水量达到 30% 之前，随着含水量的增加，木脂素的得率逐渐增加；当含水量超过 30% 以后，木脂素的得率逐渐减少。这是因为乙醇中加水后溶液的极性增加，而木脂素也是极性分子，根据相似相溶原理，极性相近的有机物易与有机溶剂互为相溶，所以木脂素更易溶于乙醇水溶液中。因而，加水量越大，溶剂的极性越大，提取的木脂素就越多。当含水量达到 30% 时，溶剂的极性与木脂素的极性最相近（推测），因此此时的提取率最高。当含水量超过 30% 以后，木脂素的提取率逐渐降低，这是因为含水量增加会使更多的亚麻胶溶出，系统的粘度增加，因而增加了木脂素的溶出阻力，导致其得率降低。因此选用乙醇的浓度为 70%。

表 3-3 不同浓度的乙醇提取 24 h 后木脂素的得率 (g/100g 脱脂粉)

Table 3-3 Recovery of lignans obtained by ethanol after 24h extraction (g/100g oil-free flaxseed meal)

乙醇浓度 (%)	50	60	70	80	90	100
木脂素得率	5.854	7.263	7.798	7.304	6.725	5.336

注：提取温度 20℃，提取时间 24 h。

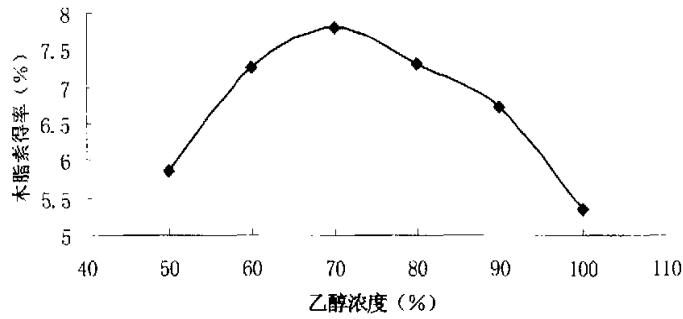


Fig. 3-5 Influence of ethanol concentration on recovery of lignans

图 3-5 乙醇浓度对木脂素得率的影响

3.2.3 中空纤维超滤装置澄清木脂素提取液

中空纤维超滤是木脂素提取工艺中的一道重要工序，它直接影响到最终产品的质量和纯度。此技术用于木脂素的提取过程还未见报道，本研究拟对超滤技术在木脂素的提取工艺方面的应用做一尝试，找到最佳应用参数并建立超滤模型。

超滤技术是膜分离技术的一种，它是以高分子材料学为基础，以天然或人工合成的高分子薄膜，借助外界能量或化学位差为推动力，对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分

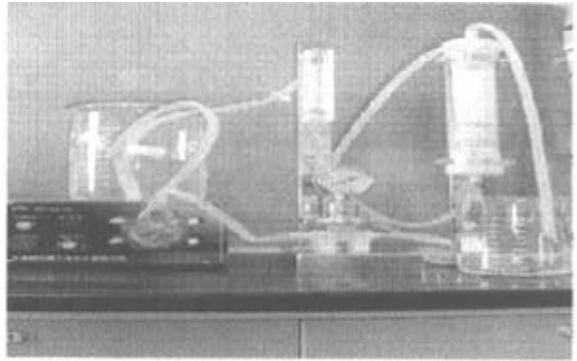


Fig. 3-6 Hollow-fiber ultrafiltration devices

图 3-6 中空纤维超滤装置

级、浓缩、提纯及净化的方法。膜和膜分离技术主要可分为：微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜、透析膜、电渗析（离子交换）膜、渗透汽化膜和气体分离膜。

各种膜分离过程具有不同的机理，适用于不同的对象和要求。膜分离技术的最大特点是：常温操作、无相态变化、高效节能、无二次污染、工艺设备简单、操作方便、容易实现自动化控制。

中空纤维超滤膜分离技术是我国发展最早、应用最为广泛、国产化率最高的膜技术之一。它是以分子或粒子大小为基础的，以压力作为推动力的动态错流过滤技术（图 3-6）。目前我国生产的中空纤维超滤膜的截留分子量范围基本上为 100000~6000 Dalton。它比细菌的分子量小百倍，可将细菌、菌尸、病毒、微小悬浮物、微生物、胶体等百分之百地截留。中空纤维超滤膜组

件的形式很多，每一种形式分内压式和外压式，最大膜组件的直径已做到 10 inch。膜组件使用时操作压力一般不大于 0.13 MPa。

本试验中的木脂素提取液采用国产中空纤维超滤装置进行过滤，去除溶液中的杂质和溶出的蛋白质，使提取液得以澄清、净化，同时建立超滤模型。

一. 超滤理论^[64]

1. 渗透通量

渗透通量被定义为

$$J = \frac{\Delta P}{\left(\frac{1}{A} \right) + \left(\frac{\Delta P}{J_{lm}} \right)} = \frac{\Delta P}{R + \left(\frac{\Delta P}{J_{lm}} \right)} \quad (3-2)$$

式中： A — 待定比例常数；

J_{lm} — 极限通量；

Δp — 跨膜压力， Δp 被定义为： $\Delta p = P(z) - P_p$

$P(z)$ — 纤维内部沿纤维轴线方向的压力分布， P_p 是纤维外部的压力。

2. 压力分布

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{8\mu\bar{Q}}{N\pi r_m^4} = - \frac{8\mu\bar{u}}{r_m^2} \quad (3-3)$$

这里平均体积流量 $\bar{Q}$ 与总纤维数目为 N 的超滤装置中的平均流速 $\bar{u}$ 之间的关系为

$$\bar{Q} = \pi r_m^2 N \bar{u} \quad (3-4)$$

对式 (3-3) 进行积分，并利用边界条件 $z=0$ 时 $P = P_i$ 可以得到

$$P(z) = P_i - \left(\frac{8\mu\bar{Q}}{N\pi r_m^4} \right) z \quad (3-5)$$

有效长度为 L 的中空纤维内外的体积流速之间的关系为

$$Q_o = Q_i - 2\pi r_m L N \bar{J} = \pi r_m^2 N u_o - 2\pi r_m L N \bar{J} \quad (3-6)$$

其中的平均渗透通量被定义为

$$\bar{J} = \frac{1}{L} \int_0^L J(z) dz \quad (3-7)$$

因为 $(Q_i - Q_o) = 2\pi r_m L N \bar{J}$ ，所以体积流速的算术平均值可以表示成

$$\bar{Q} = \frac{Q_i + Q_o}{2} = Q_i - (\pi r_m L N) \bar{J} \quad (3-8)$$

把式 (3-6) 代入式 (3-5) 中可以得到

$$P(z) = P_i - \left[\left(\frac{8\mu L}{N\pi r_m^4} \right) Q_i - \left(\frac{8\mu L^2}{r_m^3} \right) \bar{J} \right] \left(\frac{z}{L} \right) \quad (3-9)$$

因此，跨膜压力可表示成

$$\Delta P(z) = P(z) - P_p = \Delta P_i - (m Q_i - n \bar{J}) (z/L) \quad (3-10)$$

这里

$$\Delta P_i = P_i - P_p \quad (3-11)$$

$$m = \frac{8\mu L}{N\pi r_m^4} = \frac{8u_i \mu L}{Q_i r_m^2} \quad (3-12)$$

$$n = \frac{8\mu L^2}{r_m^3} \quad (3-13)$$

如果考虑渗透作用对体积流速的影响,那么从式(3-6)可得

$$Q(z) = Q_i - 2\pi r_m N \int_0^z J(z) dz \quad (3-14)$$

在式(3-3)中用 Q 代替 $\bar{Q}$ 并积分则可得到

$$\Delta P(z) = \Delta P_i - mQ_i(z/L) + 2(n/L^2) \int_0^z \int_0^z J(z) dz dz \quad (3-15)$$

3. 平均渗透通量模型

把式(3-10)代入式(3-2)中可以得到中空纤维超滤装置的渗透通量

$$\frac{J(z)}{J_{lim}} = \frac{\Delta P_i - (mQ_i - n\bar{J})(z/L)}{RJ_{lim} + [\Delta P_i - (mQ_i - n\bar{J})(z/L)]} \quad (3-16)$$

将式(3-16)代入式(3-7)中可得中空纤维超滤装置的平均渗透通量

$$\frac{\bar{J}}{J_{lim}} = 1 + \frac{RJ_{lim}}{(mQ_i - n\bar{J})} \ln \left[1 - \left(\frac{mQ_i - n\bar{J}}{RJ_{lim} + \Delta P_i} \right) \right] \quad (3-17)$$

把式(3-11)和式(3-15)代入式(3-7)可以得到关于平均渗透通量的更精确但比较复杂的表达式

$$\frac{\bar{J}}{J_{lim}} = \int_0^1 \left\{ 1 + RJ_{lim} \left[\Delta P_i - mQ_i \xi + 2n \int_0^\xi \int_0^\xi J(\xi) d\xi d\xi \right]^{-1} \right\}^{-1} d\xi \quad (3-18)$$

这里

$$\xi = z/L \quad (3-19)$$

4. J_{lim} 和 R 的确定

把平均试验值 $(\bar{J})_{exp}$ 和 $(\Delta P)_{exp}$ 代入式(3-2)中,则可写成:

$$\frac{1}{(\bar{J})_{exp}} = \frac{1}{J_{lim}} + \frac{R}{(\Delta P)_{exp}} \quad (3-20)$$

因此,在一定的流速 u_i 和浓度 c_i 下绘制一条 $(\bar{J})_{exp}$ 对 $1/(\Delta P)_{exp}$ 的直线, $1/J_{lim}$ (直线的截距)和 R (直线的斜率)以及 J_{lim} 和 A 都可求得。

三. 设备、材料与方法

木脂素提取液先用砂芯漏斗滤去机械杂质,然后静置取上清液。溶液用 NaOH 水解后再用 HCl 进行中性化处理。中空纤维超滤装置购于中科院,采用蠕动泵提供动力。膜材料为聚砜,膜面积 0.0942 m²,截流分子量为 10000 Dalton。溶液的浓度为 0.037% (wt)。膜入口和出口流速分别为 0.0594 m/s 和 0.0297 m/s。溶液的温度为 20℃。

$(\bar{J})_{exp}$ 和 ΔP 以及对应的 $1/(\bar{J})_{exp}$ 和 $1/(\Delta P)_{exp}$ 的值见表 3-4。

由图 3-4 的线性回归方程可知截距 $1/J_{lim} = 0.0082$, 因而可知 $J_{lim} = 121.95 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 斜率 $R = 1/A = 0.0018$, 得 $A = 555.56 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。将求得的 J_{lim} 和 R 代入式(3-17)或式(3-18)便可求得平均渗透通量的理论解。

求得的理论解和实验值见表 3-4 和图 3-7。

表3-4 $(\bar{J})_{\text{exp}}$ 和 $(\Delta P)_{\text{exp}}$ 以及对应的 $1/(\bar{J})_{\text{exp}}$ 和 $1/(\Delta P)_{\text{exp}}$ 的值

Table 3-4 The values of $(\bar{J})_{\text{exp}}$ and $(\Delta P)_{\text{exp}}$, and the corresponding $1/(\bar{J})_{\text{exp}}$ and $1/(\Delta P)_{\text{exp}}$

$(\bar{J})_{\text{exp}}$ ($\times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	14.82	29.00	34.68	41.10	48.66	49.10
$(\Delta P)_{\text{exp}}$ (MPa)	0.03	0.07	0.09	0.11	0.13	0.15
$1/(\bar{J})_{\text{exp}}$	0.067	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020
$1/(\Delta P)_{\text{exp}}$	33.3	14.3	11.1	9.1	7.8	6.7

$1/(\bar{J})_{\text{exp}}$ 和 $1/(\Delta P)_{\text{exp}}$ 的关系见图3-7。

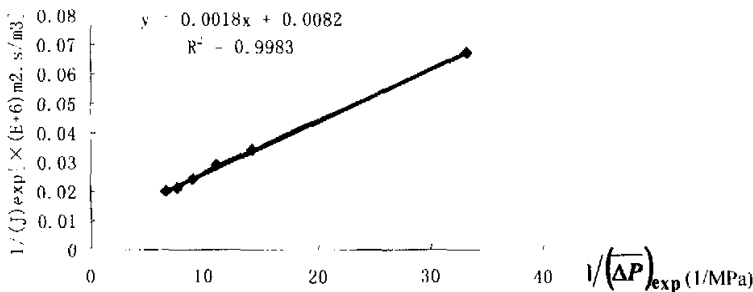


Fig. 3-7 The straight line plot of $1/(\bar{J})_{\text{exp}}$ versus $1/(\Delta P)_{\text{exp}}$

图 3-7 $1/(\bar{J})_{\text{exp}}$ 和 $1/(\Delta P)_{\text{exp}}$ 之间的关系

表 3-5 平均通量的计算值与实验值 ($\times 10^{-6} \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)

Table 3-5 The theoretical predictions and experimental results of $\bar{J}$ ($\times 10^{-6} \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)

$(\Delta P)_{\text{exp}}$ (MPa)	0.03	0.07	0.09	0.11	0.13	0.15
计算值	14.82	29.00	34.68	41.10	48.66	49.10
实验值	16.83	34.80	42.00	48.32	52.67	53.56

图 3-8 显示了计算值与实验值的差异。实验值低于计算值，最大误差为 21.11%，最小误差为 8.24%。用该理论模型基本能够预测超滤过程的平均渗透通量。不足之处是该模型计算比较繁琐，需要进行编程计算。还需要进一步研究，以求得简单实用的模型指导生产。

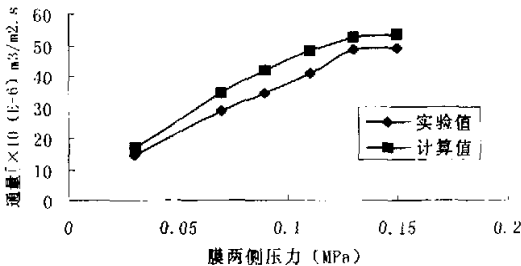


Fig. 3-8 Comparison of theoretical predictions with experimental results

图 3-8 计算值与实验值的比较

3.3 超临界 CO₂ 萃取法

上面所采用的溶剂法虽然对提取工艺进行了简单的优化,简化了提取工艺和设备,并且使得提取物中的木脂素和有益化合物得到了最大限度的保留,但也存在着不足之处:

1. 有机溶剂消耗量大。提取过程所需的溶剂与原料的比值为 8~10,有时更高。这需要消耗大量的有机溶剂,增加了提取成本,又容易影响工作环境;
2. 提取周期长。溶剂法提取木脂素的最佳周期为 24 h (纯提取时间),劳动强度大、生产率低;
3. 附加劳动量大、环境污染严重。溶剂法提取后物料中的有机溶剂很难去除,而且需要增加其它辅助设备,如不去除物料中的有机溶剂又会造成环境污染,且影响物料的综合利用。另外,溶剂回收也需要消耗大量的时间。

超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE) 技术是近几年兴起的一门新技术,具有其它提取方法不可比拟的优点。有人提出使用超临界 CO₂ 流体提取技术进行植物雌激素提取,可避免使用有毒的有机溶剂,减少操作时间,提高提取效率。但还未见使用超临界二氧化碳萃取装置提取亚麻籽木脂素的相关报道。

3.3.1 超临界 CO₂ 萃取的原理及夹带剂的作用^[65]

二氧化碳 (CO₂) 是最常用的超临界流体萃取溶剂。作为一种溶剂,它具有化学稳定、无毒、不易燃的特性,被公认为食品级的溶剂。这些优点正日益引起研究人员的兴趣,尤其是食品、医药和环境工程领域的研究人员。

纯 CO₂ 的临界压力 7.3 MPa, 临界温度 31.1℃, 处于临界压力和临界温度以上状态的 CO₂ 被称为超临界 CO₂。这是一种可压缩的高密度流体,是通常所说的气、液、固三态以外的第四态,超临界 CO₂ 的分子间力很小,类似于气体,而密度却很大,接近于液体,是一种气液不分的状态,没有相态面,也就没有相际效应,有助于提高萃取效率并可大幅度节能。

超临界 CO₂ 流体的物理化学性质与在非临界状态下的液体和气体有很大区别。由于密度、粘度、扩散系数分别是影响溶解能力、流体阻力、传质速率的主要参数,因而,超临界 CO₂ 流体的特殊性质决定了超临界 CO₂ 流体萃取技术的一系列重要特点。超临界 CO₂ 流体的粘度是液体的百分之一,自扩散系数是液体的 100 倍,因而具有良好的传质特性,可大大缩短相平衡所需要的时间,是高效传质的理想介质;具有比液体快得多的溶解溶质的速率,有比气体大得多的对固体物质的溶解和携带能力;具有不同寻常的巨大的压缩性,在临界点附近,压力和温度的微小变化会引起 CO₂ 的密度发生很大的变化,所以可通过变换 CO₂ 的压力和温度来调节它的溶解能力,提高萃取的选择性,通过降低体系的压力来分离 CO₂ 和所溶解的产品,可省去从物料去除溶剂的工序。

超临界 CO₂ 流体萃取的工艺过程为:将被萃取物料装入萃取釜中,采用超临界 CO₂ 流体作为溶剂。CO₂ 气体经过热交换器冷凝成液体,用加压泵把压力提升到工艺过程所需的压力 (一般高于 CO₂ 的临界压力,但与被萃取物料的性质有关),同时调节温度,使其成为超临界 CO₂ 流体。超临界 CO₂ 流体作为溶剂从萃取釜底部进入,与被萃取物料充分接触,选择性溶解出所需组分,经节流阀降压至 CO₂ 的临界压力以下,进入分离釜。由于溶质在 CO₂ 中的溶解度急剧下降而使溶质从 CO₂ 流体中解析出来成为产品,定期从分离釜底部放出。解析出溶质后的 CO₂ 经冷凝器冷凝

成 CO_2 液体后再循环使用。

在传统的分离方法中,溶剂萃取是利用溶剂和各溶质间的亲和性(表现在溶解度)的差异来实现分离的,蒸馏是利用溶液中各组分的挥发度(蒸汽压)的不同来实现分离的。而超临界 CO_2 萃取则是通过调节 CO_2 的压力和温度来控制溶解度和蒸汽压这两个参数进行分离的,故超临界 CO_2 萃取综合了溶剂萃取和蒸馏的两种功能和特点,从它的特性和完整性来看,相当于一个新的单元操作。

但是超临界 CO_2 萃取技术也并不是万能的, CO_2 的分子结构决定了它的局限性,对于烃类和弱极性的脂溶性物质的溶解能力较好,对于强极性的有机化合物则需加入萃取压力或使用夹带剂来实现分离^[66, 67]。

夹带剂可从两方面影响溶质在 SC-CO_2 中的溶解度和选择性,即 CO_2 的密度和溶质与夹带剂分子间的相互作用。通常夹带剂在使用中用量较少,对 CO_2 的密度影响不大。影响溶解度和选择性的决定因素就是夹带剂与溶质分子间的范德华力或夹带剂与溶质有特定的分子间作用,如氢键及其它各种作用力。另外,在溶剂的临界点附近,溶质溶解度对温度、压力的变化最为敏感,加入夹带剂后,能使混合溶剂的临界点相应改变,更接近萃取温度。增强溶质溶解度对温度、压力的敏感程度,使被分离组分通过温度、压力从循环气体中分离出来,以避免气体再次压缩的高能耗。

夹带剂的分子极性是影响 SC-CO_2 萃取的主要因素之一。单纯的 CO_2 只能萃取极性较低的非脂性物质,对于极性较大的物质萃取效果不理想。使用极性较大的夹带剂可改善极性组分在 SC-CO_2 中的溶解度。原因是极性夹带剂的引入增大了溶剂的极性,从而增大了极性物质的溶解度,就其实质来说溶剂的溶解能力取决于夹带剂与极性溶质间的分子作用力的大小。极性夹带剂与极性溶质分子间既有瞬时偶极产生的色散力、固有偶极产生的取向力,又有诱导偶极产生的诱导力,这3个力与分子极性的强弱及分子的变形性有密切关系。因此夹带剂的极性越大,分子的变形性越大,夹带剂与溶质分子间的作用力就越强,溶质在含有夹带剂的 SC-CO_2 中的溶解度就越大,萃取效果就越理想。常见的具有较强极性的夹带剂有水、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸和乙酸乙酯等^[67]。

一些学者在研究液体或固体物质在超临界流体中的溶解度时发现,如果向纯溶质和超临界 CO_2 所组成的二元体系中加入第三组分,则可改变原来溶质的溶解度。如 Marentis 等^[68]测定了在 $2 \times 10^4 \text{ kPa}$ 和 70°C 条件下,棕榈酸在超临界 CO_2 中的溶解度为 0.25%;在同样条件下,在体系中加入 10% 的乙醇,溶解度提高到 5.0% 以上^[69]。进一步研究发现,这些组分的加入还可以有效改变超临界流体的选择性溶解作用,通常这类新加入的组分成为夹带剂或携带剂(也称其为调解剂)。由于 CO_2 自身的非极性特点,大大限制了其应用范围。为了有效提取那些非脂溶性的、强极性的重要的有效成分,常常在 CO_2 中加入夹带剂,以改变 CO_2 流体的极性。

夹带剂可以是一种纯物质,也可以是两种或多种物质的混合物。按极性的不同,可分为极性夹带剂和非极性夹带剂。夹带剂的作用如下^[70, 71]:

1. 大大增加被分离组分在超临界流体中的溶解度,例如向气相中增加百分之几的夹带剂,可使溶质溶解度的增加与增加数百个大气压的作用相当;
2. 加入对溶质起特定作用的夹带剂,可使溶质的选择性大大提高;
3. 增加溶质溶解度对温度、压力的敏感程度,使被萃取组分在操作压力不变的情况下,适

当提高温度,就可使溶解度大大降低并从循环气体中分离出来,以避免气体再次压缩的高能耗;

4. 能改变溶剂的临界常数。当萃取温度受到限制时(如对热敏性物质),溶质的临界温度越接近最高允许操作温度,则溶解度越高。用单一组分不能满足这种要求时,可以使用混合剂^[58]。

3.3.2 超临界 CO₂ 萃取的优点及缺点

一. 超临界 CO₂ 萃取技术的优点

超临界流体萃取技术既利用了萃取剂和被萃取物质间的分子亲和力实现分离,又利用了混合物中各组分的挥发度的差别,因此具有较好的选择性。

超临界流体具有独一无二的优点,即其萃取能力与流体密度近似成平方比例,而密度很容易通过变温、变压进行调节。一种超临界流体萃取剂可以通过极性调节适应不同的处理对象,无需象传统萃取那样针对不同的萃取对象选择不同的萃取剂。

高沸点物质往往能大量地、有选择性地溶于超临界流体。由于超临界流体萃取操作条件一般比较温和,因此特别适合于分离受热易分解的热敏性物质。

超临界流体大多数是低分子气体,分离比较容易,基本上不会残留在被萃取物之中,因此超临界流体工艺中萃取剂回收简单。通常溶剂萃取后萃取剂需用蒸馏法进行回收,同时得到产品。这样一来,不仅能耗大、过程较为复杂,而且产品中常有不同程度的溶剂残留,热敏性物质还会发生一定程度的变性。而采用超临界流体回收溶剂只需小幅调温、调压即可实现溶剂回收。回收流程非常简单,不会导致产品变性,无溶剂残留。

超临界流体萃取技术能很好地解决大污染、高能耗问题。使用超临界 CO₂ 作超临界萃取剂时会带来更多的优点。超临界 CO₂ 萃取的温度接近室温,故萃取时无需大量供热以维持体系的温度,这就节省了大量的能量。对天然产物进行萃取时,由于操作温度接近产物生长环境的温度,加上 CO₂ 的惰性保护作用、无毒、萃取后无有害物质残留,因而可以最大限度地保证产品的天然品质。同时,因为 CO₂ 不燃烧,所以无需象通常的溶剂萃取那样要使用防爆设备。

二. 超临界流体萃取技术存在的问题

超临界流体萃取技术目前已经取得了相当大的进展,但至今未获得大规模推广使用。这主要时因为该技术还处于成长阶段,还存在以下问题:

1. 相平衡及传递研究不充分

目前有关超临界流体萃取的物性数据仍然很少,同时也缺乏能正确推算超临界流体萃取过程的基本热力学模型。由于人们对近临界点的压缩流体的行为不甚了解,目前的一些推算多为半定量性质,对传递性质的研究则更少。没有这些基本数据和理论就严重阻碍了超临界流体萃取过程的开发。

2. 高压设备和泵

工业生产中,高压操作是不可避免的。如何解决由于高压操作带来的不利因素,使得该技术可以可靠、安全地生产是非常重要的。超临界流体萃取需在相当高的压力下进行,压缩设备的投资比较大,在高压下操作会引起附加费用。用泵输送近临界区的具有压力梯度的高压流体也有较大的困难。如选用的萃取剂有腐蚀性,还需选用高级钢材,进一步提高了投资费用。此外,超临界流体萃取在连续化生产上还存在着工艺设备方面的困难。

最近,几位研究人员利用 SFE 技术成功地从不同的基质中提取了类黄酮和酚类化合物,例如

从橄榄叶中提取酚类化合物,从甘菊叶中提取类黄酮,从橙树皮中提取黄烷酮和吨酮以及从葡萄籽中提取多酚。本节的目的是研究超临界 CO_2 萃取技术从亚麻籽中提取亚麻木脂素的可行性^[72]。

3.3.3 仪器设备及实验方案

一、仪器设备和试剂

主要仪器和设备: HA121-50-01 型超临界二氧化碳萃取装置(图 3-9)、恒温振荡水浴锅、旋转蒸发器、中空纤维超滤装置、酸度计、高速离心机、咖啡磨、冻干机、冷藏柜、千分之一电子天平(仪器设备的型号同前)。

主要试剂:乙醇、氢氧化钠、盐酸、四氢呋喃。

二、试验材料

见 2.2.61。

三、夹带剂选择

鉴于夹带剂的作用原理及 CO_2 的非极性特点,本试验中需要选用适当的夹带剂,以保证亚麻籽粉中的木脂素能够最大限度地溶出。通常具有很好溶解性能的溶剂往往就是好的夹带剂。常用的夹带剂有甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙腈等。本试验选用乙醇作为一种夹带剂。另外,因为四氢呋喃具有低毒、低沸点、流动性好等特点,是一种重要的有机合成原料和优良的溶剂,具有广泛的用途。四氢呋喃对许多有机物和无机物有良好的溶解性,它能溶解除聚乙烯、聚丙烯及氟树脂以外的所有化合物,因而有“万能溶剂”之称。作为常用溶剂,四氢呋喃已普遍用于表面涂料、保护性涂料、萃取剂及其它场合。所以试验中用乙醇水溶液及四氢呋喃和醋酸组成的水溶液作为夹带剂进行对比实验,比较二者对木脂素的提取效力,从而选择合适的夹带剂。

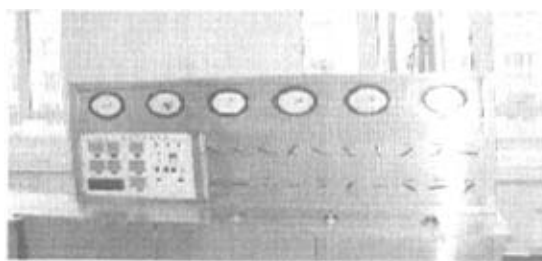


Fig. 3-9 Supercritical CO_2 extraction devices

图 3-9 HA121-50-01 型超临界 CO_2 萃取装置

四、试验条件

脱脂亚麻籽粉 100 g, CO_2 流量 100 mL/min, 压力 30 MPa, 温度 60°C , 萃取时间 30 min。加入的夹带剂与 CO_2 质量的比 (v/w) 为 2.5、4.53、5、5.36 和 10:100 (净 CO_2 质量 = $0.92 \times$ 提取时间 $\times \text{CO}_2$ 流速; 这里 0.92 g/mL 是 CO_2 压缩后的密度)。夹带剂一为 70% 的乙醇水溶液 (v/v); 调解剂二为四氢呋喃/水/醋酸按 5/5/1 (v/v/v) 的配比组成的混合液。 CO_2 质量为 $0.92 \text{ g/mL} \times 30 \text{ min} \times 100 \text{ mL/min} = 2760 \text{ g}$, 则两种调解剂的加入量为 69、125、138、148 和 276 mL。用夹带剂提取木脂素时,先用超临界 CO_2 萃取法从亚麻籽中提取亚麻油,然后在亚麻籽脱脂粕中加入夹带剂。

五、试验方案

1. 乙醇和四氢呋喃两种夹带剂提取木脂素效力的比较;
2. 考察所选择的夹带剂的浓度对超临界 CO_2 提取木脂素得率的影响;
3. 考察压力对超临界 CO_2 提取木脂素得率的影响;
4. 考察温度对超临界 CO_2 提取木脂素得率的影响;
5. 考察萃取时间对超临界 CO_2 提取木脂素得率的影响。

3.3.4 结果与分析

一、两种极性调解剂（夹带剂）提取效力的比较

实验结果见表 3-6。

表 3-6 用乙醇和四氢呋喃作夹带剂提取木脂素的得率 (g/100g 脱脂亚麻籽粉)

Table 3-6 Recovery of lignans obtained by modifiers of tetrahydrofuran and ethanol (g/100g oil-free flaxseed meal)

添加量 (ml.)	69	125	138	148	276
夹带剂一	0.532	0.447	0.856	0.459	0.305
夹带剂二	0.308	0.324	0.522	0.384	0.254

注：四氢呋喃（简称 THF）又名一氧五环，一氧杂环戊烷，四甲撑氧，1,4-环氧丁烷，分子式 C_4H_8O ，分子量 72.11，外观为无色透明液体，易燃，有醚类气味，熔点 -108.5°C ，沸点 66°C ，相对密度 0.8892 (20.4°C)，折光率 1.4070，闪点 -17°C ，可与水、醇、酮、苯、酯、醚、烃类混溶，在空气中能生成爆炸性过氧化物。

表 3-6 显示，70% 的乙醇做夹带剂进行超临界 CO_2 萃取所得木脂素的得率明显高于四氢呋喃/水/醋酸按 5/5/1 (v/v/v) 溶剂系统做夹带剂的得率，而且从经济性、安全性的角度来讲选用乙醇作为调节剂也是合适的，因此，本实验中选用乙醇作为夹带剂。

可以看出，夹带剂的添加量对木脂素的得率也有影响。在实验条件下，当夹带剂的添加量为 138 mL/100g 脱脂亚麻籽粉时木脂素的得率最高（对调节剂一而言，得率为 0.856 g/100g 脱脂亚麻籽粉）。

二、不同夹带剂浓度下木脂素得率的比较

表 3-7 不同调解剂浓度下的木脂素得率 (g/100g 脱脂亚麻籽粉)

Table 3.7 Recovery of lignans obtained by modifiers of different concentrations (g/100g oil-free flaxseed meal)

浓度 (%)	50	60	70	80	90	100
木脂素得率	0.371	0.429	0.856	0.717	0.569	0.560

注：提取时间 $T=30\text{ min}$ ， CO_2 流量 $Q=100\text{ mL/min}$ ，温度 $t=60^{\circ}\text{C}$ ，压力 $P=30\text{ MPa}$ ，调解剂为 70% 的乙醇水溶液（以下同），调解剂的添加量为 1 mL/100g 脱脂亚麻籽粉。

表 3-7 说明，夹带剂的浓度为 70% 时木脂素得率最高。

三、不同压力下木脂素得率

表 3-8 不同压力下的木脂素得率 (g/100g 脱脂亚麻籽粉)

Table 3-8 Recovery of lignans obtained under different pressures (g/100g oil-free flaxseed meal)

压力 (MPa)	20	25	30	35	40
木脂素得率	0.471	0.489	0.856	0.565	0.504

注：提取时间 $T=30\text{ min}$ ， CO_2 流量 $Q=100\text{ mL/min}$ ，温度 $t=60^{\circ}\text{C}$ ，调解剂添加量为 138 mL/100g 脱脂亚麻籽粉。

从表 3-8 可以看出，以 70% 的乙醇作为夹带剂时，超临界 CO_2 萃取法提取木脂素的最适压力为 30 MPa。

四、不同温度下木脂素得率

表 3-9 不同温度下的木脂素得率 (g/100g 脱脂亚麻籽粉)

Table 3-9 Recovery of lignans obtained at different temperatures (g/100g oil-free flaxseed meal)

温度 $t (^{\circ}\text{C})$	40	50	60	70	80
木脂素得率	0.530	0.603	0.856	0.788	0.377

注：提取时间 $T=30\text{ min}$ ， CO_2 流量 $Q=100\text{ mL/min}$ ，压力 $P=30\text{ MPa}$ ，夹带剂添加量为 138 mL/100g 脱脂亚麻籽粉。

表 3-9 显示, 以 70% 的乙醇作为夹带剂时, 超临界 CO₂ 萃取法提取木脂素的最适合温度为 60℃。

五、不同提取时间下木脂素得率

表 3-10 不同提取时间下的木脂素得率 (g/100g 脱脂亚麻籽粉)

Table 3-10 Recovery of lignans obtained at different extracting cycles (g/100g oil-free flaxseed meal)

时间 (min)	10	20	30	40	50	60
木脂素得率	0.335	0.615	0.856	0.858	0.874	0.860

注: CO₂ 流量 Q=100 mL/min, 压力 P=30 MPa, 温度 t=60℃, 夹带剂添加量为 138 mL/100g 脱脂亚麻籽粉。

表 3-10 表明, 以 70% 的乙醇作为夹带剂时, 超临界 CO₂ 萃取法提取木脂素的最适提取时间为 30 min。

3.4 亚麻籽木脂素的高效液相色谱分析

脱脂亚麻籽粉含有 1%~3% 的木脂素, 开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷 (SDG) 是亚麻籽中一种主要的木脂素 (结构见第一章图 1-3)。马台树脂醇是存在于亚麻籽中的另一种木脂素, 其含量与 SDG 相比较低, 而与其它的食品原料相比含量却较高。开环异落叶松树脂酚和马台树脂醇通过充当肠二醇和肠内脂两种代谢物的前体而发挥植物雌激素的作用。亚麻籽中的其它木脂素包括一种 SDG 异构体、松脂醇糖苷、异落叶松树脂醇、苯乙烯酸 (肉桂酸) 糖苷、阿魏酸糖苷等。

Johnsson 等人 2002 年的研究表明, 除了上述木脂素之外, 亚麻籽中还含有一些卞基丙醇类, 例如 p-香豆素、o-香豆素、p-羟基安息香酸、龙胆酸、香兰酸和芥子酸等, 它们以自由的或键合的形式存在于亚麻籽中。亚麻籽中主要的聚合物包括 SDG、p-香豆酸糖苷、阿魏酸糖苷 (HPLC 色谱分析图见图 3-10) 和其它其它酚类化合物, 很可能以被酯化的形式存在, 因为它们在碱处理时很容易被释放 [73]。

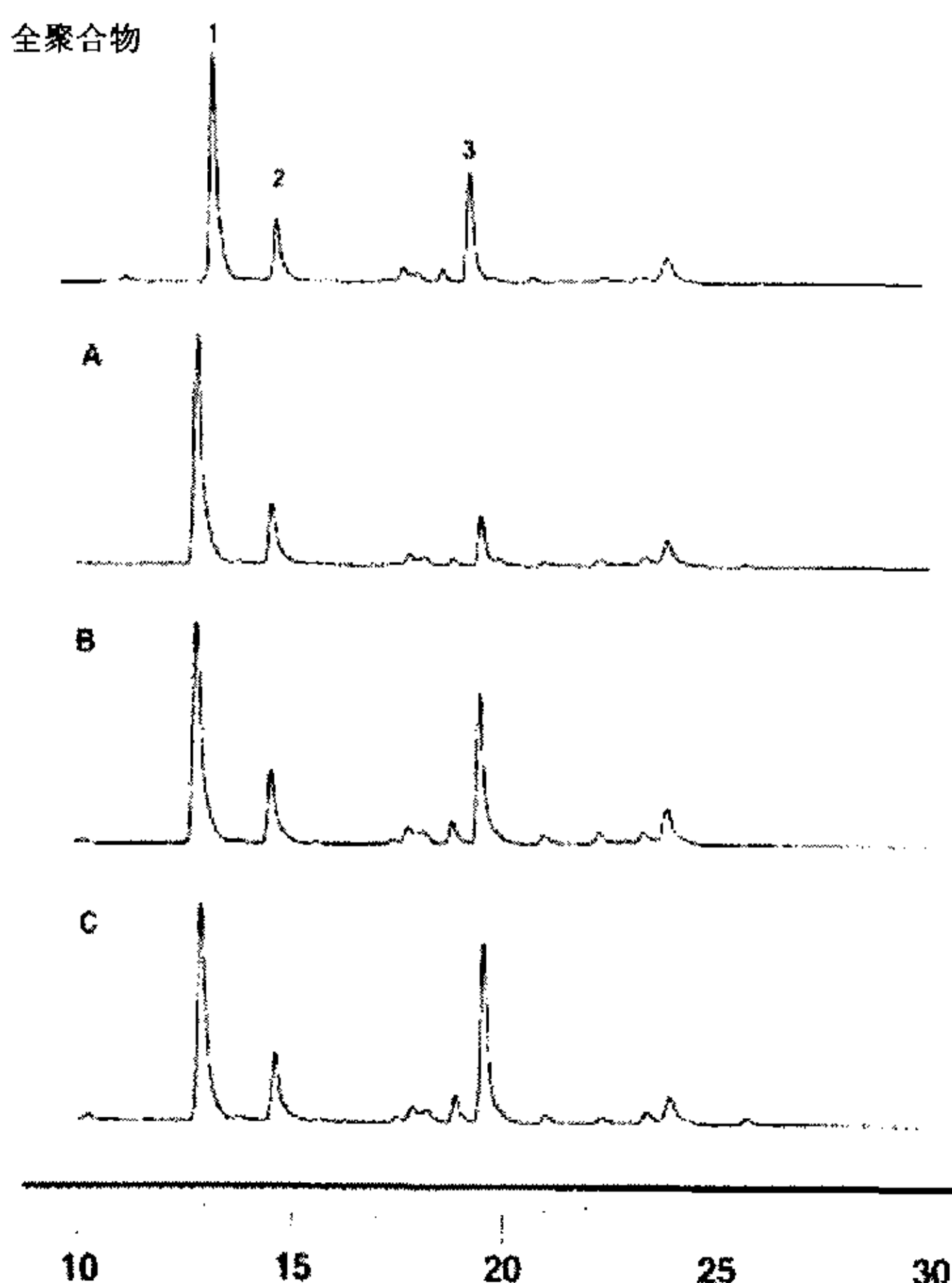


Fig.3-10 HPLC analysis of the base-hydrolysates from the whole polymeric extract, and the three polymeric fractions separated by solidphase extraction: (A) 50% MeOH:H₂O, (B) 60% MeOH:H₂O, and (C) 70% MeOH:H₂O. Peaks: 1, p-coumaric acid glucoside; 2, ferulic acid glucoside and 3, secoisolariciresinoldiglucoside (SDG).
图 3-10 全聚合物提取物碱水解产物及固相提取分离后的 3 种聚合物的 HPLC 分析: (A) 50%MeOH:H₂O, (B) 60%MeOH:H₂O, (C) 70%MeOH:H₂O. 峰 1: p-香豆酸糖苷, 峰 2: 阿魏酸糖苷, 峰 3: 开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷 (SDG)。

3.4.1 材料与方法

一. 仪器设备

家用咖啡磨、增力搅拌器、真空泵、真空恒温干燥箱、离心分离机、恒温振荡水浴锅、千分之一电子天平、旋转蒸发仪、冻干机（仪器设备型号同前）。

日立高效液相色谱仪（MODEL L-7200 自动进样器，L-7420/L-7420S 型紫外可见检测器，MODEL L-7300 柱温箱，MODEL L-7100 泵；L-7610 真空脱气机）；WML-2001 通用型威玛龙色谱数据工作站（南宁市威玛龙色谱科技有限公司）；TU1800SPC 紫外可见分光光度计（北京普析通用仪器有限责任公司）；AB204-B 型电子分析天平（瑞士梅特勒公司）。

试剂：开环异落叶松树脂酚（SECO）标准品，Sigma-Aldrich；甲醇、乙醇、醋酸，色谱纯；双蒸水、超纯水，自制。

二. 试验方法：

1. 样品的处理 将亚麻籽用正己烷脱脂处理 24 h，真空干燥过夜，干燥的脱脂亚麻籽再用乙醇溶液提取 24 h。提取液经超滤后用旋转蒸发器去除乙醇，得到的浆体一部分用于色谱分析，剩下的浓缩物经 HCl 水解（或用 NaOH 水解）后进行冻干，得酸解提取物和碱解提取物。

2. 标准溶液的配制 准确称取 1.2 mg 的开环异落叶松树脂酚标准品（SECO，纯度>95%）置于 1 mL 的容量瓶中，用无水乙醇溶解并定容，配制成浓度为 1.2 mg/mL 的标准溶液。

3. 样品液的制备 准确称取一定量的亚麻籽乙醇提取物、酸解提取物和碱解提取物分别置于 10 mL 的容量瓶中，用无水乙醇溶解并定容，过滤，取续滤液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤，这些液体用于紫外光谱扫描和高效液相色谱分析。

4. 最大吸收波长的确定 将所配制的标准溶液和测试液用无水乙醇进行适当稀释，以无水乙醇为空白，按紫外分光光度法在 200~400 nm 范围内进行紫外光谱扫描，紫外光谱图见图 3-11 和 3-12。由图 3-11 和 3-12 可看出，SECO 标准品、乙醇提取物的水解物均在 280 nm 附近有吸收峰，因此，高效液相分析时应在 280 nm 下进行检测。

三. 色谱条件

色谱柱，SupelocsilTM-C18（4.6 mm×250 mm，5 μm）；紫外检测波长，280 nm；柱温，26℃；流速，1.0 mL/min；流动相，A：2%冰醋酸水溶液，B：无水甲醇，梯度洗脱，0~19 min，A：B=55:45，19~20 min 以后，A:B=0:100。进样量：10 μL。

四. 标准曲线制作 按上述色谱条件分别将配制好的 SECO 标准液以 2 μL、4 μL、6 μL、8 μL 和 10 μL 进样，按上述色谱条件测定峰面积，以峰面积（y）对进样量（x）进行线性回归，回归方程及相关系数分别为： $y = 41187x + 568$ ， $r = 0.9997$

结果表明：SECO 在 2.4~12 μg 范围内线性关系良好。标准品色谱图见图 3-13。

样品含量测定 将制备好的样品溶液各进样 10 μL，在相同的色谱条件下测定峰面积，由回归方程计算被测液中 SECO 的含量，进而计算提取液中 SECO 总量。提取物的色谱图见图 3-14。

$$SECO(\%) = \frac{\text{被测液中SECO总量 (g)}}{\text{样品质量 (g)}} \times 100 \quad (3-21)$$

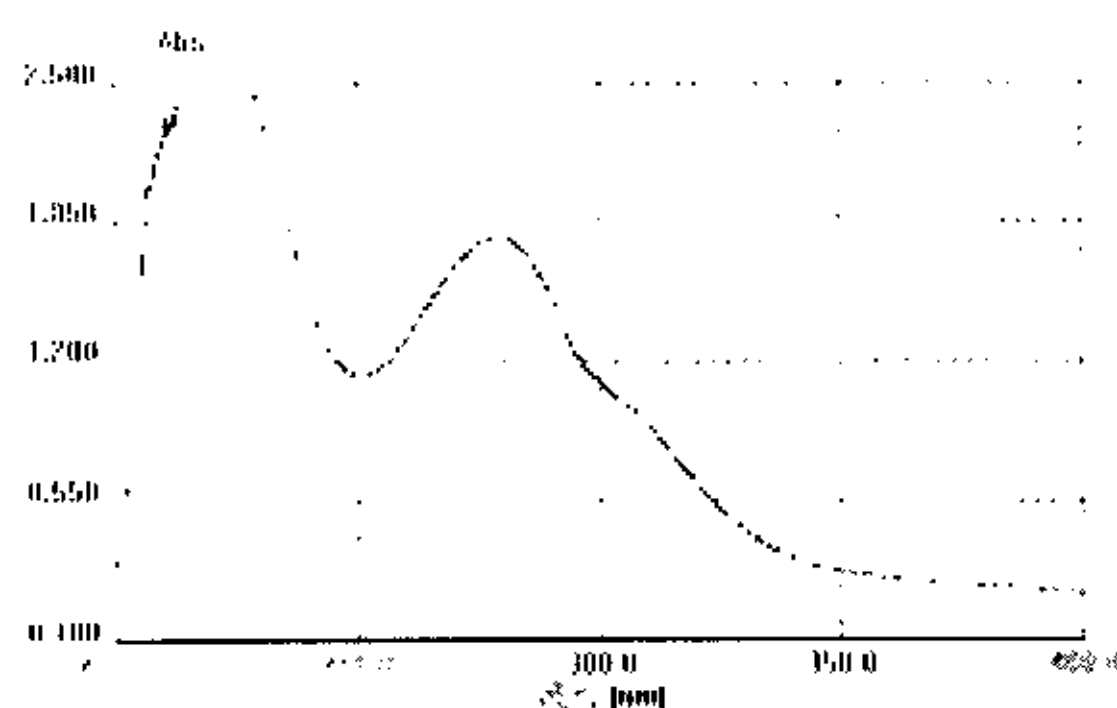


Fig. 3-11 UV spectrum of standard SECO
图 3-11 SECO 标准品的紫外光谱图

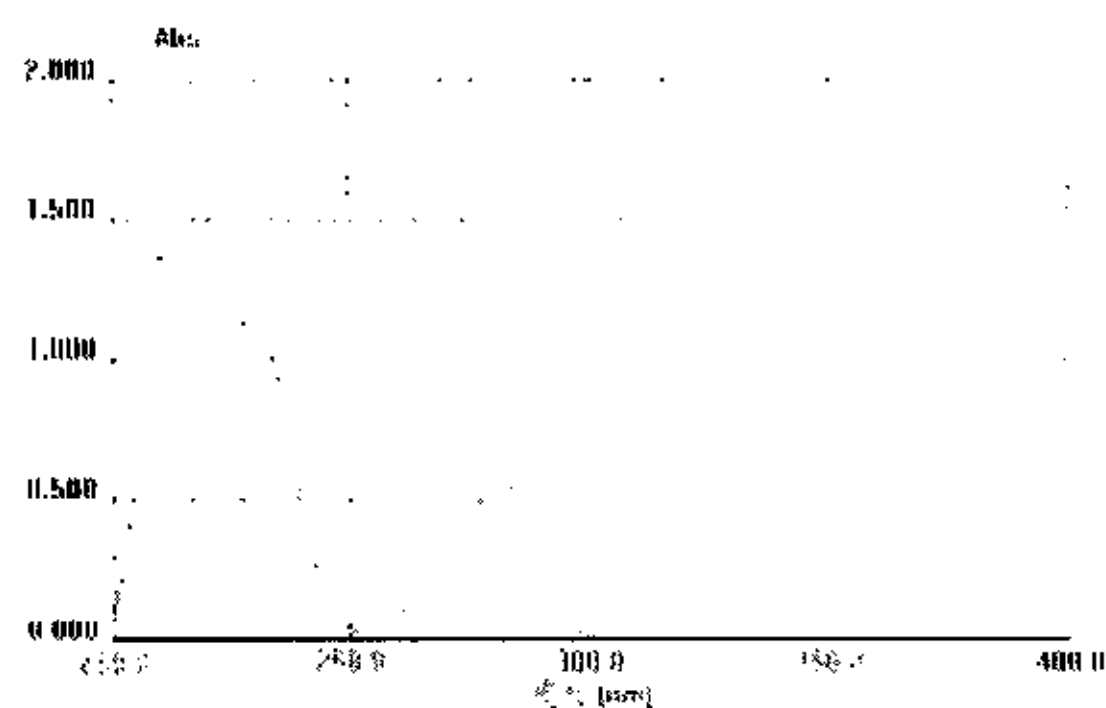


Fig. 3-12 UV spectrum of HCl hydrolysates
图 3-12 HCl 水解物的紫外光谱图

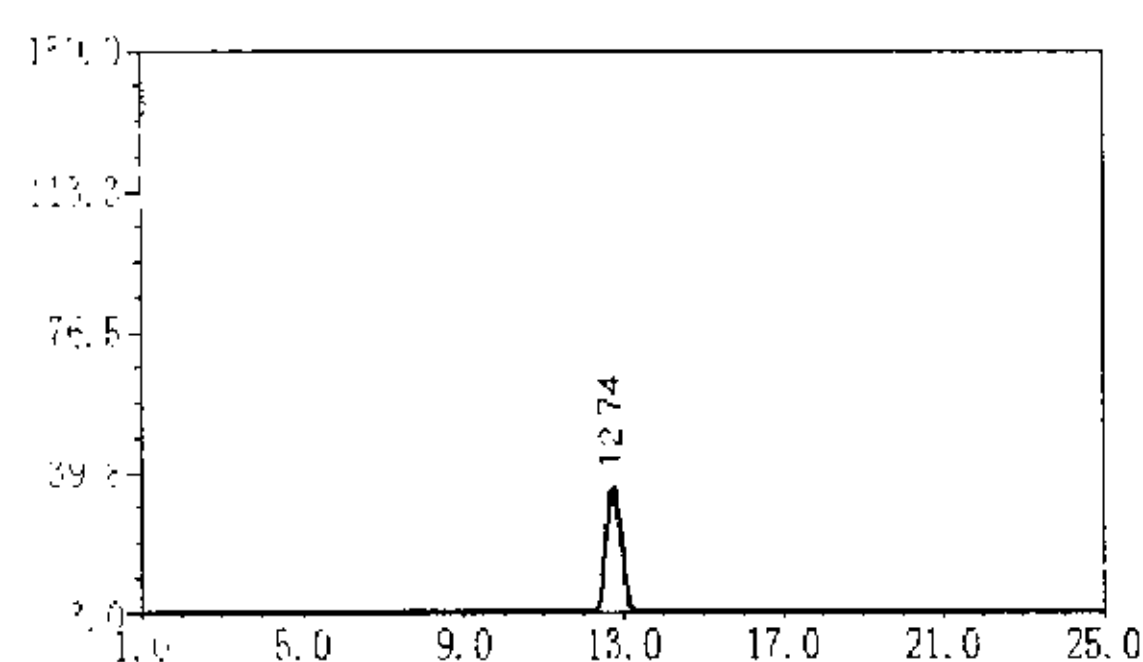


Fig. 3-13 HPLC analysis of standard SECO
(280 nm)
图 3-13 标准 SECO 的 HPLC 图 (280 nm)

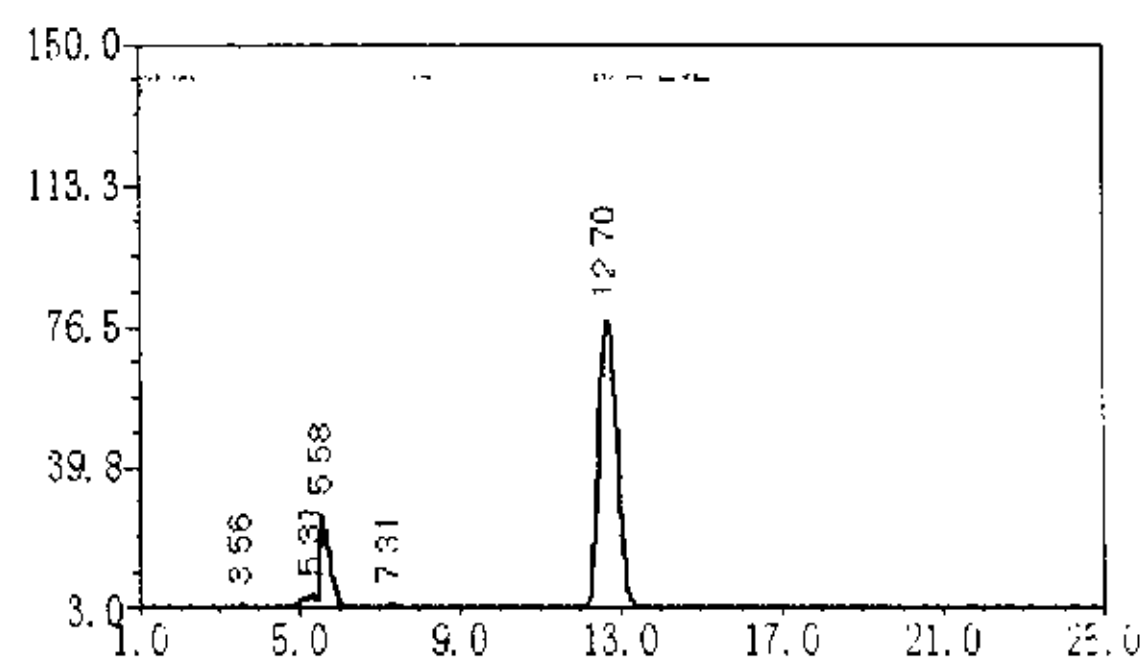


Fig. 3-14 HPLC analysis of isolariciresinol
extracted by HCl-based hydrolysis (280 nm)
图 3-14 HCl 水解物的 HPLC 图 (280 nm)

3.4.2 结果与分析

从图 3-12 可知, 开环异落叶松树脂酚 (SECO) 在实验条件下 (280 nm) 的保留时间为 12.70 min。酸解法水解产物中在 12.70 min 时出现了标准品的重合峰, 因此可以确定这是其中的 SECO 的峰。但在 5.8 min 也出现了一个峰, 这可能是其中的 p-香豆酸糖苷、阿魏酸糖苷或其它成分产生的。本实验还在 254 nm 下对酸解法和碱解法提取的木脂素进行了 HPLC 分析, 结果也在 5.8 min 时发现了测试峰。这说明提取物中确实存在着 SECO 以外的木脂素。因为没有 p-香豆酸糖苷和阿魏酸糖苷及其它木脂素的标准样品, 所以无法确定究竟是那一种化合物。

亚麻籽粉中 SDG 的提取率可按下式计算

$$\text{SDG 得率 (mg/kg)} = \frac{2 \times 1000 \times W_1}{W_2} \quad (3-22)$$

式中: W_1 —提取液中 SECO 的总量 (mg)

$$W_1 = V \times \text{SECO}(\%)$$

V —提取液的总重量 (kg)

SECO(%)—由式 (3-21) 算得

W_2 —亚麻籽脱脂粉的重量 (kg)。

最后算得 SDG 的提取率为 11080 mg/kg 脱脂亚麻籽粉 (6635 mg/kg 亚麻籽), 即提取率为 1.108%。

3.5 本章小结

本章研究了溶剂法和超临界 CO_2 萃取法提取亚麻籽木脂素的工艺。从实验结果可以看出,在溶剂法所使用的三种溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇)中,乙醇的提取效力最高,因而在后续实验中选择乙醇为提取溶剂。乙醇浓度、提取温度、提取时间的最佳值分别为 70%、20℃和 24 h。对于超临界 CO_2 萃取法,乙醇作调节剂进行超临界 CO_2 萃取所得木脂素的得率明显高于四氢呋喃/水/醋酸组成的调节剂,因而选择乙醇作为调节剂。乙醇的适宜浓度为 70%,适宜添加量为 138mL/100g 脱脂亚麻籽粉;超临界 CO_2 萃取法提取木脂素的最适压力为 30 MPa,最适温度为 60℃,最适提取时间为 30 min。

从实验结果还可以看出,超临界二氧化碳萃取法提取亚麻籽木脂素,克服了溶剂法有机溶剂消耗量大、提取时间长等缺点,具有广阔的应用前景。但这种方法也具有致命的缺点,其木脂素得率低于溶剂法的得率。本实验的结果表明,超临界 CO_2 萃取法的木脂素得率是溶剂法的 1/10~1/6,但这只是从粗提物的得率而言,对于两种方法提取 SDG 的得率的评价还需进行进一步的实验和分析。

利用高效液相色谱(HPLC)对提取的木脂素进行了分析,求得溶剂法的脱脂亚麻籽粉中 SDG 的得率为 1.108%。

本章使用中空纤维超滤装置作为提取液的澄清设备,并建立了膜的通量模型,这对于提高提取物的纯度具有重要意义;研究了超临界 CO_2 萃取法提取亚麻籽木脂素的可行性,为该技术在植物雌激素的提取方面的应用提供了可借鉴的经验。

第四章 亚麻籽木脂素提取模型的建立

4.1 前言

超临界溶剂中非挥发性溶质溶解度模型的建立难度比较大,这在其它的建模过程中是不多见的,尤其是当溶质和溶剂分子大小及它们之间的作用力相差比较大时更是如此。

Peng-Robinson 状态方程 (PR-EOS) 是预测纯物质和混合物热力学特性和相行为的重要方法,因而被广泛用于化学过程的设计、模拟和优化。EOS 的立方方程通常用于化工工业来计算其物理特性和相平衡。实验证明,该方法对许多的工程计算是一种简单而又准确的方法^[74]。

对于溶剂法而言,多数数学模型都是以 Fick 定律为基础推导出来的。所得方程的形式上的差异是因为所提取的固体颗粒的结构、形状不同,且引用了不同的过程参数的缘故。

浸提动力学研究亚麻籽木脂素提取过程中浸提速率和浸提工艺参数之间的关系,而浸提速率决定了有限浸提时间内的提取率,因此,浸提动力学模型可以反映提取率与提取时间及其它工艺参数之间的关系。除浸提时间外,影响木脂素得率的因素很多,如亚麻籽的结构与形状、亚麻籽木脂素在亚麻籽中的初始含量及分布情况、提取温度、溶剂种类、溶剂倍量等。

在亚麻籽木脂素提取过程中,提取时间、提取温度和溶剂浓度(溶剂法)及萃取压力、萃取温度(超临界 CO₂ 萃取法)是影响木脂素得率的主要因素。本章以 Peng-Robinson 状态方程和 Fick 定律为基础,研究超临界 CO₂ 萃取法中压力、萃取温度及其它参数对木脂素溶解度的影响;考察溶剂法中提取时间、提取温度和溶剂浓度等参数对亚麻籽木脂素得率的影响,建立反映实验指标与这些因素之间关系的数学模型。

4.2 超临界流体萃取模型

4.2.1 超临界流体萃取平衡模型

4.2.1.1 平衡模型的建立

PR-EOS 在处理超临界流体 (SCF) 萃取的溶解度问题方面应用最普遍。在该方法中,要假定与超临界流体相平衡的溶质是固体,且该固体中所包含的 SCF 物质的量可以忽略不计^[75]。系统中固体溶质的分摩尔体积在所有的实验温度和压力下都等于常压 298K (25℃) 时的体积 V (m³)。PR-EOS 如下式所示^[65]:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (4-1)$$

式中 P 是压力 (Pa), R 是气体常数 (m³·Pa/kg·mole·K), T 是绝对温度 (K), V 是摩尔体积 (m³)。成分参数 a 是温度的函数, b 是常数,二者可按下式计算:

$$a(T) = 0.45724 \frac{RT_c^2}{P_c} \left[1 + k \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right) \right]^2 \quad (4-2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4-3)$$

这里 T_c 和 P_c 分别为临界温度和临界压力, k 是一个由下式确定的常数。

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4-4)$$

ω 被称作离心因子 (acentric factor)。

在满足 PR-EOS (式 (4-1)) 的条件下, 固体和超临界流体 (SCF) 达到相平衡时, 固相中溶质的逸度必须与超临界相的逸度相等, 即^[63]

$$f_i^{\text{solid}} = f_i^{\text{supercritical}} \quad (4-5)$$

假定流体在固相中的溶解度可以忽略, 并且溶质在固相中不可溶, 那么溶质 i 在混合物中的逸度由纯固相 i 的逸度所确定。计算公式为

$$f_i^{\text{solid}} = P_i^s(T) \phi_i^s \exp\left(\frac{v_i^0 (P - P_i^s(T))}{RT}\right) \quad (4-6)$$

这里 $P_i^s(T)$ 是升华压, ϕ_i^s 是溶质 i 在饱和时的逸度系数, v_i^0 是固体的摩尔体积。式 (4-6) 是在假定固相是不可压缩并且其摩尔体积为常量的前提下得到的。

对于超临界流体相

$$f_i^{\text{supercritical}} = y_i p \phi_i \quad (4-7)$$

这里 ϕ_i 是溶质 i 在超临界流体溶剂中的逸度系数, 需要通过状态方程来确定。

把式 (4-6)、(4-7) 代入式 (4-5) 可以得到固体溶解度 (摩尔分率) 关于压力和温度的表达式

$$y_2 = \frac{P_2^s(T)}{P} \frac{\phi_2^s(T)}{\phi_2(T, P, y)} \exp\left[\frac{v_2^0 (P - P_2^s(T))}{RT}\right] \quad (4-8)$$

因为在超临界萃取时, 溶剂升华产生的压力比工作压力小得多所以 $P - P_i^s(T) \approx P$, 而且在饱和状态下溶质的逸度系数为 1, 所以, 上式可写成

$$y_2 = \frac{P_2^s(T)}{P} \frac{1}{\phi_2(T, P, y)} \exp\left(\frac{v_2^0 P}{RT}\right) \quad (4-9)$$

上式右端第一项是理想溶解度, 它是温度和压力的函数; 第二项代表的是气相的不理想效果; 最后一项是坡印廷因子 (Poynting factor), 表示的是压力对浓缩相的作用。

上式还可改写成

$$\ln y_2 = \ln P_2^s(T) - \ln[\phi_2(T, P, y)] + \frac{v_2^0 P}{RT} - \ln P \quad (4-10)$$

4.2.1.2 模型参数的确定

欲对式 (4-10) 求解, 需先求得溶质的逸度系数 $\phi_2(T, P, y)$ 、升华压 $P_i^s(T)$ 和固体的摩尔体积 v_i^0 。

逸度系数 $\phi_2(T, P, y)$ 需根据状态方程及溶剂参数计算。

对于超临界流体溶剂而言

$$b_1 = 0.07780 \frac{RT_{c1}}{P_{c1}} \quad (4-11)$$

$$a_1(T) = a_{c1} \alpha_1(T_{r1}) \quad (4-12)$$

这里

$$a_{c1} = 0.45724 \frac{RT_{c1}^2}{P_{c1}} \quad (4-13)$$

$$\alpha_1(T_{r1}) = \left[1 + m_1(1 - \sqrt{T_{r1}})\right]^2 \quad (4-14)$$

m_1 由离心因子 ω 所决定, 其值按式 (4-4) 计算, 即

$$m_1 = k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4-15)$$

调整 m_1 可以增加模型的适应性, 从而改进数据的相关关系。通常给 m_1 设定异常值, 但当用外推法推至模型的数据范围之外时会产生误差。

做如下替换

$$A_1 = \frac{a_1 P}{R^2 T^2} = 0.45724 \alpha_1 \frac{P_{r1}}{T_{r1}^2} \quad (4-16)$$

$$B_1 = \frac{b_1 P}{RT} = 0.07780 \frac{P_{r1}}{T_{r1}} \quad (4-17)$$

亦即

$$\frac{A_1}{B_1} = 5.87712 \frac{\alpha_1}{T_{r1}} \quad (4-18)$$

这里

$$T_{r1} = T/T_{c1}, \quad P_{r1} = P/P_{c1} \quad (4-19)$$

对于溶质而言, 其临界常数和蒸汽压是未知的, 因而其参数 A_2/B_2 和 B_2 需进行估算, 或视为可调整的^[76]。

$$B_2 = v_2^s \frac{P}{RT} \quad (4-20)$$

参数 A_2/B_2 不可能从溶剂的蒸汽压得出, 只能视为待调整参数。

下面引用Huron和Vidal提出的混合法则:

$$B_m = \sum_i y_i B_i \quad i = 1 \sim m \quad (4-21)$$

$$\frac{A_m}{B_m} = \sum_i y_i \left(\frac{A_i}{B_i} - \frac{\ln r_i^\infty}{\ln 2} \right) = \sum_i y_i C_i \quad (4-22)$$

式中 m 是系统中组分的个数, 对本实验而言 $m = 2$ 。

式 (4-22) 中含有一个附加参数, 即无限稀释状态下的活度系数。

对于溶剂而言, 实际上我们可以忽略溶剂的活度系数的影响, 把溶剂系统看成纯溶剂, 从而有^[77]

$$C_1 \cong \frac{A_1}{B_1} \quad (4-23)$$

对于溶质而言

$$C_2 \equiv \frac{A_2}{B_2} - \frac{\ln r_2^\infty}{\ln 2} \quad (4-24)$$

该假设忽略了 r^∞ 对溶剂成分的依赖, 这是可以接受的, 因为气体中溶质的浓度很低 (然而, 实验表明当溶质的浓度较高时也不会影响结果^[67]), 于是我们可以得到下列等式

$$\frac{A_m}{B_m} = y_1 \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2 \quad (4-25)$$

按上述近似假设使用 Huron 和 Vidal 提出的混合法则最终得到溶质在气相中的逸度系数计算公式为

$$\ln \phi_2^f = \frac{B_2}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - C_2 \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z_m} \right) \quad (4-26)$$

Z_m 为压缩比, 可通过下面的三次方程解出

$$Z_m^3 - Z_m^2 + Z_m B_m \left(\frac{A_m}{B_m} - 1 - B_m \right) - \frac{A_m}{B_m} B_m^2 = 0 \quad (4-27)$$

Gonzalo N. Escobedo-Alvarado (2001) 建议使用 Antoine 方程计算升华压 $P_i^s(T)$ [65]:

$$\ln P^s = A + \frac{B}{T + C} \quad (4-28)$$

而根据两元系范拉尔方程和马古斯方程可知

$$\ln r_2^\infty = A_{21}^{[78]} \quad (4-29)$$

将此式代入式 (4-24) 中即可求得 C_2 , 因而可根据式 (4-28) 又可求得 $P_i^s(T)$ 。

另外又知

$$A_{21} = \frac{0.45724(1 - k_{12})\alpha_1\alpha_2 P_{r1}P_{r2}}{T_{r1}T_{r2}} \quad [66,67] \quad (4-30)$$

式中的 k_{12} 是系统中溶剂和溶质的交互作用参数。 k_{12} 是一个介于 0 和 1 之间的正数, 通常通过调整该参数使状态方程与实验数据相符合。

事实上, 溶质具有无限稀释状态溶液所具有的性质 [68]:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} r_2^\infty = 1 \quad (4-31)$$

式中 N_2 是溶质的摩尔分数。

于是式 (4-24) 可简化成

$$C_2 = \frac{A_2}{B_2} \quad (4-32)$$

所以式 (4-25) 又可写成

$$\frac{A_m}{B_m} = y_1 \frac{A_1}{B_1} + y_2 \frac{A_2}{B_2} \quad (4-33)$$

将式 (4-33) 代入式 (4-26) 和 (4-27) 中计算步骤可以得到简化。

所以, 到目前为止已经确定了溶质的逸度系数 $\phi_2(T, P, y)$ 和升华压 $P_i^s(T)$, 只要知道溶质的摩尔体积 v_i^0 便可求解模型了。

4.2.1.3 平衡模型求解

由式 (4-10) 可知

$$\ln y_2 = \ln P_2^s(T) - \ln[\phi_2(T, P, y)] + \frac{v_2^0 P}{RT} - \ln P$$

对于超临界二氧化碳萃取而言, 因

$$\alpha_1(T_{r1}) = [1 + m_1(1 - \sqrt{T_{r1}})]^2, \quad m_1 \approx 0.37464 \text{ (不考虑偏心因子)}$$

且已知

$$T_{r1} = \frac{T}{T_{c1}} = \frac{273 + 60}{273 + 31.1} = 1.0950, \quad P_{r1} = \frac{P}{P_{c1}} = \frac{30}{7.3} = 4.1096$$

所以可求得 α_1 (0.9965)。

又知

$$B_1 = \frac{b_1 P}{RT} = 0.07780 \frac{P_{r1}}{T_{r1}}, \quad \frac{A_1}{B_1} = 5.87712 \frac{\alpha_1}{T_{r1}}$$

所以又可得 B_1 (0.2920) 和 $\frac{A_1}{B_1}$ (5.3486),

因而可求得 $C_1 = \frac{A_1}{B_1}$ (5.3486)。

根据前面的假设, 系统中固体溶质的分摩尔体积在所有的实验温度和压力下都等于常压 298K 时的体积 V (m^3), 且根据实验数据知道每个操作单元的提取物的量, 所以可求得

$$B_2 = v_2^0 \frac{P}{RT} \quad (4-34)$$

令 $y_2 = 0$ (或者取实验值), 再设定 $P_2^s(T)$, 则由

$$P_2^s(T) = A_2 + \frac{B_2}{T + C_2}$$

和

$$C_2 = \frac{A_2}{B_2}$$

可求得 A_2 和 C_2 。

再从

$$B_m = \sum_i y_i B_i = y_1 B_1 + y_2 B_2$$

和

$$\frac{A_m}{B_m} = y_1 \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2$$

可解出 B_m 和 $\frac{A_m}{B_m}$ 。

由式(4-26)可知

$$\ln \phi_2^{f'} = \frac{B_2}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - C_2 \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z_m} \right)$$

Z_m 为压缩因子, 可通过下面的三次方程解出

$$Z_m^3 - Z_m^2 + Z_m B_m \left(\frac{A_m}{B_m} - 1 - B_m \right) - \frac{A_m}{B_m} B_m^2 = 0$$

求得逸度系数 $\phi_2(T, P, y)$ 后即可求得溶解度 y_2 。

重复上述过程, 直到所计算的结果与实验值相符为止, 则此时的参数值即为所求参数。

由上述分析过程可知, 求解溶质中溶解度的大体步骤为:

1. 数据

$$1) \quad C_1 = \frac{A_1}{B_1}, \quad B_1 = \frac{b_1 P}{RT} = 0.07780 \frac{P_{r1}}{T_{r1}}, \quad \alpha_1(T_{r1}) = \left[1 + m_1 (1 - \sqrt{T_{r1}}) \right]^2,$$

$$m_1 = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2, \quad \frac{A_1}{B_1} = 5.87712 \frac{\alpha_1}{T_{r1}}$$

2) 溶质的摩尔体积 v_2^0 和 $B_2 = v_2^0 \frac{P}{RT}$;

3) $P_2^s(T)$ 的设定值。

2. 计算步骤

1) 令 $y_2 = 0$ (或者取实验值);

2) 计算混合参数, $B_m = \sum_i y_i B_i$, $i = 1 \sim m$, $\frac{A_m}{B_m} = y_1 \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2$;

3) 解方程 $Z_m^3 - Z_m^2 + Z_m B_m \left(\frac{A_m}{B_m} - 1 - B_m \right) - \frac{A_m}{B_m} B_m^2 = 0$ 求得 Z_m ;

4) 按 $\ln \phi_2' = \frac{B_2}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - C_2 \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z_m} \right)$ 求得逸度系数;

5) 按 $\ln y_2 = \ln P_2^s(T) - \ln[\phi_2(T, P, y)] + \frac{v_2^0 P}{RT} - \ln P$ 求得溶质的溶解度;

6) 重复 2) 至 5), 直到 y_2 收敛为止。

4.2.2 超临界萃取动力学模型

4.2.2.1 模型的建立

传质模型用来预测传质速率和萃取动力学, 例如通过萃取曲线来描述萃取动力学, 也可用来从实验数据拟合模型参数或组分的物理性质。

前面用 Peng - Robinson 状态方程描述了超临界 CO_2 萃取固态物料的平衡模型, 下面介绍“核心收缩”浸提模型。萃取操作刚开始时, 球形固体上溶质的含量是均匀的, 一经与周围的超临界 CO_2 流体接触, 紧接溶剂面的那些固体上的溶质就发生溶解, 但流体滞流层内的超临界 CO_2 流体仅对固态萃取物颗粒外表面进行萃取, 萃取物溶质被超临界 CO_2 流体溶解并形成混合物, 于是产生固态萃取物, 其内部是未被萃取的固态萃取物, 仍保持着原来的溶质含量, 两者的交界面为萃取面。超临界 CO_2 流体由流体滞流层穿过固态萃取物层扩散至萃取界面, 对萃取物进行萃取, 于是未萃取物逐渐减少, 固态萃取物层逐渐增大, 萃取界面不断由外向固态萃取物颗粒中心扩展, 即萃取过程中萃取界面不断变小, 而萃取过程仅发生在固态萃取物层与未萃取物之

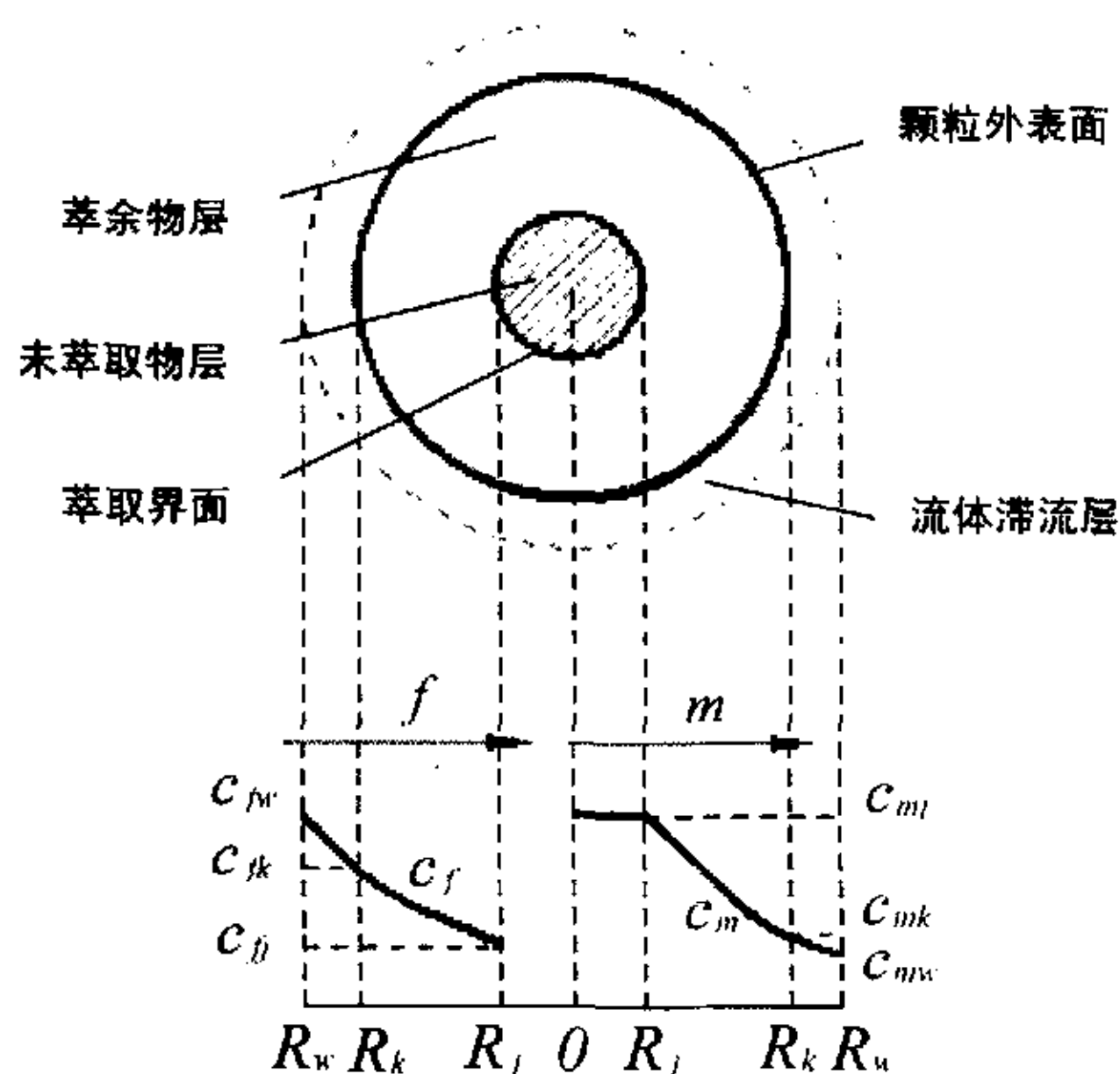


Fig. 4-1 Sketch map of solid extraction model

图 4-1 固态萃取模型简图

间的萃取界面上, 如图 4-1 所示。

为了能对超临界 CO_2 流体萃取固态物料的过程进行数学描述, 以便建立萃取过程的数学模型, 对萃取体系做了如下几点假设:

1. 超临界 CO_2 流体在萃取器内呈活塞流动;
2. 与萃取器相比, 固态萃取物尺寸可以忽略不计;
3. 固态萃取物为球形颗粒;
4. 固态萃取物组织致密, 孔隙较小, 超临界 CO_2 流体在萃取界面上的萃取速率比其在固态萃余物层的扩散速率快得多, 整个过程为扩散速率控制;
5. 整个萃取过程为拟稳态过程, 即把原本是非稳态的过程近似看作是稳态过程;
6. 在萃取过程中, 固态物料颗粒内部的温度和压力是均匀的。

根据前面假设, 可以认为在稳态萃取过程中, 单位时间内由流体滞流层通过颗粒外表面扩散进入颗粒内部的超临界 CO_2 流体的量应等于单位时间内通过固态萃余物层扩散至萃取界面的超临界 CO_2 流体的量, 同时也应等于单位时间内在萃取界面上用于对溶质分子进行包合形成超临界 CO_2 流体混合物所消耗的超临界 CO_2 流体的量。此量即为整个萃取过程的传质速率。

萃取过程中, 在流体滞流膜层及固态萃余物层内, 超临界 CO_2 流体由外向内移动, 而溶解了溶质组分的超临界 CO_2 流体混合物则由内向外移动, 两者的扩散方向相反。超临界 CO_2 流体的浓度由外向内逐渐降低, 而溶解了溶质组分的超临界 CO_2 流体混合物的浓度则与之相反。用下标 f 代表超临界 CO_2 流体, 下标 m 代表溶解了溶质组分的超临界 CO_2 流体混合物, 下标 w 代表流体滞流膜层外表面, 下标 k 代表颗粒外表面, 下标 j 代表萃取界面, c_f 和 c_m 分别表示固态萃余物层内任一径向位置 R 处超临界 CO_2 流体 (f) 和溶解了溶质组分的超临界 CO_2 流体混合物 (m) 的浓度 (见图 4-1)。

对单个球形颗粒, 根据 Fick 定律, 单位时间内超临界 CO_2 流体通过流体滞流层膜扩散至颗粒外表面的量为

$$J_f = 4\pi R_k^2 D_{fw} (c_{fw} - c_{fk}) \quad (4-35)$$

式中: J_f —单位时间内超临界 CO_2 流体的传递量, 即整个萃取操作过程中的传质速率, kmol/s;

R_k —颗粒半径, m;

D_{fw} —超临界 CO_2 流体在流体滞流膜层内的对流传质系数, m/s;

c_{fw} —超临界 CO_2 流体在流体滞流膜层外表面外的浓度, kmol/m³;

c_{fk} —超临界 CO_2 流体在颗粒外表面外的浓度, kmol/m³。

单位时间内超临界 CO_2 流体通过固态萃余物层扩散至萃取界面的量为

$$J_f = 4\pi R_j^2 D_b \left(\frac{dc_f}{dR} \right)_{R=R_j} \quad (4-36)$$

式中: R —固态萃余物层内任一径向位置处的半径, m;

R_j —萃取界面的位置, 即固态萃取颗粒中未萃取部分的半径, m;

D_b —超临界 CO_2 流体在固态萃余物层内的有效扩散系数, m²/s;

c_f —超临界 CO_2 流体在固态萃余物层内的浓度, kmol/m³;

$\frac{dc_f}{dR}$ —超临界 CO₂ 流体在固态萃取物层内沿半径方向的变化率, kmol/(m³·m)。

在固态萃取物层内的径向位置 R 处取厚度为 ΔR 的微元壳体, 在稳态操作条件下对此微元壳体做超临界 CO₂ 流体的物料衡算。因超临界 CO₂ 流体在此壳体中不发生萃取作用, 且无积累, 故有

$$4\pi R_j^2 D_{ff} \left(\frac{dc_f}{dR} \right)_R - 4\pi (R + \Delta R)^2 D_{ff} \left(\frac{dc_f}{dR} \right)_{R+\Delta R} = 0 \quad (4-37)$$

当 $\Delta R \rightarrow 0$ 时, 有

$$\frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dc_f}{dR} \right) = 0 \quad (4-38)$$

根据前面的叙述, 可确定上述方程的边界条件为

$$\begin{aligned} c_f &= c_{fk} & (R = R_k) \\ c_f &= c_{ff} & (R = R_j) \end{aligned} \quad (4-39)$$

对式 (4-38) 求解, 并令 $R = R_j$ 可得

$$J_f = 4\pi \frac{D_{ff} R_k R_j}{R_k - R_j} (c_{fk} - c_{ff}) \quad (4-40)$$

此即为超临界 CO₂ 流体萃取过程的传质速率表达式。

单位时间内超临界 CO₂ 流体在萃取界面上被消耗而转化为溶解了溶质组分的超临界 CO₂ 流体混合物的量为

$$J_f = 4\pi R_j^2 \lambda c_{ff} \quad (4-41)$$

式中: λ —发生在萃取界面上的萃取速率常数, m/s;

c_{ff} —超临界 CO₂ 流体在萃取界面处的浓度, kmol/m³。

在稳态操作过程中, 根据过程的连续性可得传质速率为

$$J_f = 4\pi R_k^2 D_{fw} (c_{fw} - c_{fk}) = 4\pi R_j^2 D_{ff} \left(\frac{dc_f}{dR} \right)_{R=R_j} = 4\pi R_j^2 \lambda c_{ff} \quad (4-42)$$

联立式 (4-35)、(4-41)、(4-42) 可将式 (4-42) 表示为

$$J_f = 4\pi R_k^2 D_{fw} (c_{fw} - c_{fk}) = 4\pi \frac{D_{ff} R_k R_j}{R_k - R_j} (c_{fk} - c_{ff}) = 4\pi R_j^2 \lambda c_{ff} \quad (4-43)$$

虽然式 (4-43) 描述了超临界 CO₂ 流体萃取固态物质的传质速率, 但因其中含有不便测量的中间变量 c_{fk} 和 c_{ff} , 可将其变换为

$$J_f = \frac{4\pi R_k^2 R_j^2 c_{fw}}{R_k^2 / \lambda + R_j^2 / D_{fw} + R_k R_j (R_k - R_j) / D_{ff}} \quad (4-44)$$

式中, 萃取界面半径 R_j 为时间 t 的函数。

式 (4-44) 即为超临界 CO₂ 流体萃取过程的传质速率表达式。

根据球形颗粒的几何特征, 单位时间内每个颗粒内部固体萃取物 B 被萃取的量为

$$J_B = \frac{\rho_B}{M_B} \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi R_j^3 \right) = - \frac{4\pi R_j^2 \rho_B}{M_B} \frac{dR_j}{dt} \quad (4-45)$$

式中: ρ_B —萃取物料 B 的浓度, kg/m^3 ;

M_B —萃取物料 B 的摩尔质量 (平均值), kg/kmol 。

根据超临界流体与固态萃取物料 B 发生萃取作用的计算系数关系有

$$J_f = \frac{1}{l} J_B = -\frac{4\pi R_f^2 \rho_B}{l M_B} \frac{dR_f}{dt} \quad (4-46)$$

联立式 (4-44) 和 (4-46) 可得

$$\begin{cases} J_f = \frac{4\pi R_k^2 R_f^2 c_{fw}}{R_k^2 / \lambda + R_f^2 / D_{fw} + R_k R_f (R_k - R_f) / D_{ff}} \\ J_f = -\frac{4\pi R_f^2 \rho_B}{l M_B} \frac{dR_f}{dt} \end{cases} \quad (4-47)$$

为估算超临界流体对固态物料颗粒完全萃取 (当未萃取芯消失即萃取界面半径 R_f 缩小为 0 时) 所需的时间, 必须找出 R_f 与萃取时间 t 之间的关系。由 (4-47) 可得

$$-\frac{dR_f}{dt} = \frac{l M_B R_k^2 c_{fw} / \rho_B}{R_k^2 / \lambda + R_f^2 / D_{fw} + R_k R_f (R_k - R_f) / D_{ff}} \quad (4-48)$$

按 $t=0$, $R_f = R_k$ 的边界条件对上式积分有

$$-\frac{l M_B R_k^2 c_{fw}}{\rho_B} \int dt = \int_{R_k}^{R_f} \left[\frac{R_k^2}{\lambda} + \frac{R_f^2}{D_{fw}} + \frac{R_k R_f (R_k - R_f)}{D_{ff}} \right] dR_f \quad (4-49)$$

引进参数

$$t^* = \frac{l M_B \lambda c_{fw}}{\rho_B R_k} t, \quad A_1 = \frac{D_{ff}}{D_{fw} R_k}, \quad A_2 = \frac{\lambda R_k}{D_{ff}}, \quad A_3 = \frac{R_f}{R_k} \quad (4-50)$$

整理式 (4-49) 可得

$$t^* = (1 - A_3) \left\{ 1 + \frac{A_1 A_2}{3} (A_3^2 + A_3 + 1) + \frac{A_2}{6} [(A_3 + 1) - 2 A_3^2] \right\} \quad (4-51)$$

根据上式即可估算对固态萃取物料颗粒完全萃取所需要的时间。

4.2.2.2 模型求解

前面介绍了超临界二氧化碳提取木脂素的状态平衡方程和萃取动力学模型, 并且给出了前者的求解步骤, 但两种方程都没有给出各个参数的系数, 这是因为超临界萃取的传质过程比较复杂, 需要化工、传热传质、物理化学等多学科的综合知识。此技术用于雌激素的提取是近几年的事, 用于亚麻籽中木脂素的提取还未见报道。本文所介绍的方程和模型是基于基本的“状态”和传质过程, 要建立能够指导生产的模型还需要做大量的研究工作, 这也是本课题将来的研究方向之一。

4.3 溶剂提取动力学模型

4.3.1 模型的建立

溶剂法提取木脂素实际上是使木脂素 (溶质) 从固相向液相 (溶剂) 转移的传质过程。从亚麻籽粉中提取木脂素其过程机制是复杂的, 但一般认为提取过程由以下三个步骤组成^[42]:

第一步, 溶剂向亚麻籽内部渗透;

第二步，溶质溶解在渗透进入亚麻籽的溶剂中，并迁移到固液界面上；

第三步，溶质从固液界面（扩散面）向溶剂主体扩散。

对于木脂素的提取过程而言，由于亚麻籽粉碎后的粒度很小，因此，研究过程假设上述第一步的溶剂渗透和第二步中的溶解平衡、迁移到固液表面都是瞬间完成的，即整个提取过程由第三步决定，发生在亚麻籽粉表面的扩散是提取速率控制的步骤。

根据 Fick 第一扩散定律得到如下的方程式：

$$\frac{dW}{dt} = DS \frac{dC}{dx} \quad (4-52)$$

式中： $\frac{dW}{dt}$ —溶质的浸出速率，g/h；

D —扩散系数， m^2/s ；

S —扩散面积， m^2 ；

$\frac{dC}{dx}$ —扩散面处溶质的体积浓度梯度， $g/(m^3 \cdot m)$ 。

扩散系数 D 与物料性质和浸提温度有关，对具体的浸提过程， D 与浸提温度的关系可以用 Arrhniues 方程描述^[66]：

$$D = Ae^{-E/RT} \quad (4-53)$$

式中： A —扩散系数计算因子， m^2/s ；

E —散活化能，J/mol；

R —气体常数，J/(mol·K)；

T —绝对温度，K。

式（4-53）中， E 和 R 是常数，计算因子 A 可理解为某基准温度下的扩散系数。

扩散系数 D 不仅与温度有关，还与溶质浓度有关，为反映这种关系，假设^[67]

$$A = D_0 C^n \quad (4-54)$$

式中： c —溶剂主体的溶质体积浓度， g/m^3

随指数 n 取值的变化，式（4-54）可以反映浓度对扩散系数影响的一般情况。一般地，扩散系数将随着扩散的进行即随着溶剂中溶质浓度的提高而降低，因此， $n < 0$ 。

式（4-54）中的 D_0 是一个既与温度无关，又与浓度无关，仅与物质特性有关的常数，故将其称为固有扩散系数。

溶质的浸提往往是在非稳定条件下进行的，在浸提过程中，特定扩散面的浓度将随时间而变化，从而浓度梯度不仅是空间的函数，也是时间的函数。实际上，对特定的扩散面而言，常有浓度梯度越大，扩散动力越大，扩散越快，从而使得浓度梯度的时间变化率越大的情形。为此，假设浓度梯度的时间变化率与当时的浓度梯度成正比^[69]，即

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dC}{dx} \right) = \alpha \frac{dC}{dx} \quad (4-55)$$

式（4-55）中， α 是比例常数，随着扩散的进行和溶剂中溶质浓度的提高，浓度梯度将降低，即浓度梯度随时间衰减，因此， $\alpha < 0$ 。

设 $t = 0$ 时， $\frac{dC}{dx} = C_0$ ，将式（4-54）积分，得浓度梯度与时间的关系为：

$$\frac{dC}{dx} = C_0 e^{\alpha} \quad (4-56)$$

将式 (4-53)、式 (4-54) 和式 (4-56) 代入式 (4-52)，得

$$\frac{dW}{dt} = D_0 C_0 c^n S e^{-E/RT} e^{\alpha} \quad (4-57)$$

亚麻籽粉碎后颗粒近似为球形。设其半径为 r ，则

$$S = 4\pi r^2, \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

注意到 t 时刻的累积提取量 W 与溶剂主体中溶质的体积浓度 c 和浸提液体积有关即 $W = Vc$ ，且有 $t = 0$ 时 $c = 0$ ，然后对式 (4-57) 进行积分得

$$c^{1-n} = (1-n) D_0 C_0 \frac{3}{\alpha r} e^{-E/RT} (e^{\alpha} - 1) \quad (4-58)$$

由式 (4-53) 和 (4-54) 可知

$D = D_0 c^n e^{-E/RT}$ ，再令 $\beta = -\alpha$ ($\beta > 0$)，而且忽略参数 n 的影响（其值很小，约为 0.1 左右）则式 (4-58) 可写成

$$c = D C_0 \frac{3}{\beta r} (1 - e^{-\beta}) \quad (4-59)$$

注意到 $t \rightarrow \infty$ 时， $c \rightarrow c_{\infty}$ ，于是由式 (4-59) 可得

$$c_{\infty} = \frac{3}{\beta r} D C_0 \quad (4-60)$$

将式 (4-60) 代入 (4-59) 得

$$c = c_{\infty} (1 - e^{-\beta}) \quad (4-61)$$

式 (4-61) 两边取对数并整理后可得

$$\ln c_{\infty} = \ln(c_{\infty} - c) + \beta t \quad (4-62)$$

注意到

$$c = \frac{y}{100q} \quad (4-63)$$

式中 y 是 t 时刻的木脂素的得率（%）， q 是溶剂倍量（本实验中为常数 8）。

则有

$$\ln y_{\infty} = \ln(y_{\infty} - y) + \beta t \quad (4-64)$$

式 (4-64) 便是木脂素提取过程的动力学模型，它是在式 (4-58) 的基础上忽略 n 的影响而得来的。

另外，式 (4-58) 还可以转换成另一种形式的动力学模型。先将其改写为

$$c^{1-n} = (1-n) D_0 C_0 \frac{3}{\alpha r} e^{-E/RT} (e^{\alpha} - 1) \quad (4-65)$$

两边取对数并整理得

$$\ln c = \frac{1}{1-n} \ln \frac{3(n-1)D_0 C_0}{\alpha r} - \frac{E}{R(1-n)T} + \frac{1}{1-n} \ln(1 - e^{\alpha}) \quad (4-66)$$

式中 n 、 D_0 、 α 、 r 、 E 、 R 是常数。浸提开始时刻 ($t = 0$ 时)，溶剂主体中的溶质浓度为 0，因而扩散面上的浓度梯度 C_0 与加入的溶剂量没有关系，它仅与固相中的溶质初始含量、

溶质与溶剂的特性有关,因此,提取木脂素过程中, C_0 也是常数。

将式(4-63)代入式(4-66)中并令

$$\beta_0 = \frac{1}{1-n} \ln \frac{300q(n-1)D_0C_0}{\alpha r} \quad (4-67)$$

$$\beta_1 = -\frac{E}{R(1-n)} \quad (4-68)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{1-n} \quad (4-69)$$

于是式(4-66)可写成

$$\ln y = \beta_0 + \beta_1 \frac{1}{T} + \beta_2 \ln(1 - e^{\alpha r}) \quad (4-70)$$

式(4-70)即为反映溶剂主体的溶质体积浓度与浸提温度和浸提时间关系的木脂素浸提动力学模型。

为求得 β_0 、 β_1 和 β_2 , 进行如下计算

一、当只考虑浸提温度, 浸提时间保持不变时, 式(4-69)可以改写为

$$\ln y = \beta_{r0} + \beta_1 \frac{1}{T} \quad (4-71)$$

式中: β_{r0} —仅考虑浸提温度时模型的常数项, 它与提取时间有关。

固定提取时间, 进行不同浸提温度下的木脂素提取试验, 测定提取率 y , 则 β_{r0} 和 β_1 的值可以通过 $\ln y$ 与 $\frac{1}{T}$ 之间的线性回归求出。

二、当只考虑提取时间, 提取温度保持不变时, 式(4-70)可以改写为

$$\ln y = \beta_{t0} + \beta_2 \ln(1 - e^{\alpha r}) \quad (4-72)$$

式中: β_{t0} —仅考虑提取时间时模型的常数项, 它与浸提温度有关。

β_{t0} 、 β_2 、 α 的值可通过锁定提取温度的试验结果, 采用最小二乘法原理, 拟合迭代求出。拟合求解的步骤如下^[51]:

1. 预置 β_{t0} 、 β_2 、 α ;
2. 利用式(4-71)计算各个时间点溶剂体积浓度的模拟值 y'_{ci} ;
3. 用各时间点对应的模拟值和实验值 y'_{ei} 计算残差平方和 $\sum (y'_{ei} - y'_{ci})^2$;
4. 将 $\sum (y'_{ei} - y'_{ci})^2$ 作为目标函数, β_{t0} 、 β_2 、 α 为变量, 求目标函数最小值;
5. 输出目标函数最小值对应的 β_{t0} 、 β_2 、 α 。

而 β_0 的值可用上述两种情况的结果通过简单的计算求出。

可见, 木脂素提取动力学模型(式 4-70)中的各个系数, 均可以通过试验求得, 即模型可以通过木脂素提取试验求解。

式(4-64)和(4-70)是溶剂法提取木脂素的两种形式的动力学方程。

4.3.2 动力学模型求解

4.3.2.1 温度对木脂素得率的影响

为了求解 β_1 ，锁定其它因素的影响只考虑温度对木脂素得率的影响。

温度对木脂素得率的影响情况见表 4-1。

表 4-1 不同温度下乙醇提取 SDG 的得率 (g/100g 脱脂粉)
Table 4-1 Recovery of SDG obtained at different temperatures (g/100g oil-free flaxseed meal)

温度 (°C)	20	30	40	50	60
$1/T$	0.0034	0.0033	0.0032	0.0031	0.0030
y	7.798	7.808	7.812	7.825	7.842
$\ln y$	2.054	2.055	2.056	2.057	2.060

注：提取时间为 24 h，乙醇浓度为 70%。

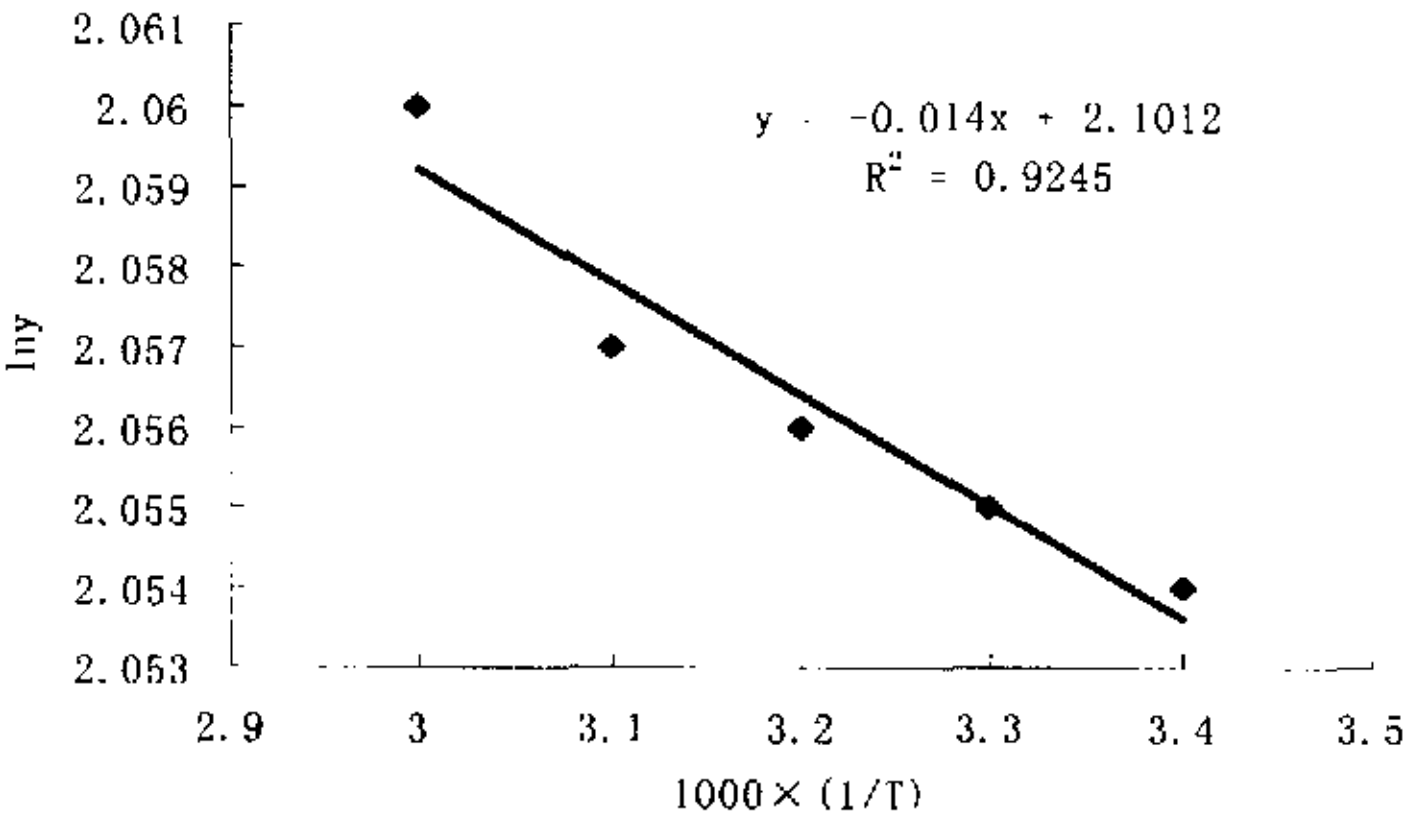


Fig. 4-2 Relationship between $\ln y$ and $1/T$
图 4-2 $\ln y$ 和 $1/T$ 之间的关系

图 4-2 所表现的是 $\ln y$ 和 $1/T$ 之间的关系，实验数据按直线进行线性回归，得到如下结果：

$$\ln y = -14 \frac{1}{T} + 2.1012 \qquad R^2 = 0.9245 \qquad (4-73)$$

由式 (4-71) 可知上述回归方程中的截距为 β_{T0} ，它的大小反映的是时间对木脂素提取率的影响，而斜率 β_1 反映的是温度对得率的影响。从式 (4-73) 可知， $\beta_1 = -14$ 。

4.3.2.2 时间对木脂素得率的影响

时间对木脂素得率的影响情况见表 4-2。溶剂的浓度都为 70%，提取温度为 20℃。

表 4-2 不同提取时间木脂素的得率 (g/100g 脱脂粉)
Table 4-2 Recovery of lignans obtained at different extraction time (g/100g oil-free flaxseed meal)

时间 (h)	4	8	12	16	20	24	28
y	3.537	4.948	5.412	5.786	6.840	7.798	7.796
$\ln y$	1.263	1.599	1.689	1.755	1.923	2.054	2.054

由式(4-72)可知

$$\ln y = \beta_{10} + \beta_2 \ln(1 - e^{\alpha})$$

要求解的未知量为 β_{10} 、 β_2 、 α

β_{10} 、 β_2 、 α 的值可通过锁定提取温度的试验结果, 采用最小二乘法原理, 拟合迭代求出。

拟合求解的步骤如下:

1. 预置 β_{10} 、 β_2 、 α ;
2. 利用式(1) 计算各个时间点溶剂体积分浓度的模拟值 y'_{ci} ;
3. 用各时间点对应的模拟值和实验值 y'_{ei} 计算残差平方和 $\sum_i (y'_{ei} - y'_{ci})^2$;
4. 将 $\sum_i (y'_{ei} - y'_{ci})^2$ 作为目标函数, β_{10} 、 β_2 、 α 为变量, 求目标函数最小值;
5. 输出目标函数最小值对应的 β_{10} 、 β_2 、 α 。

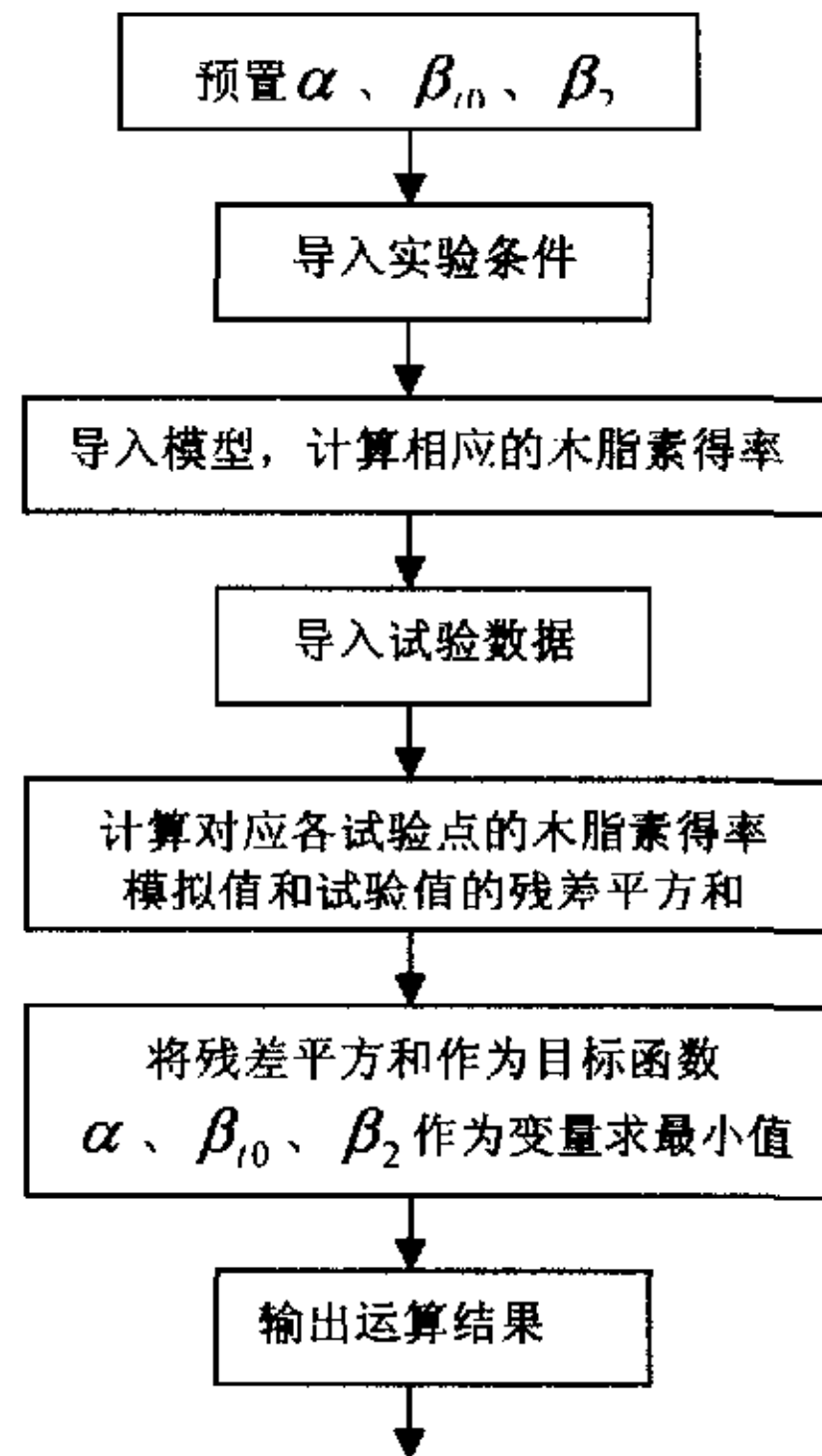


Fig. 4-6 Flow chart for resolutions of recovery-time model
图 4-6 木脂素提取率与浸提时间关系模型求解流程框图

上述求解过程的框图见图 4-6。

按照 Matlab 中优化计算方法编程后求得

$$\alpha = -0.0060, \beta_{10} = 2.8348, \beta_2 = 0.4213$$

因而有

$$\ln y = 2.8348 + 0.4213 \ln(1 - e^{-0.0060t}) \quad (4-74)$$

把式(4-73)和式(4-74)中已求得的 β_{10} 、 β_1 、 β_2 、 α 代入式(4-69)中得

$$\ln y = \beta_0 - 14 \times \frac{1}{T} + 0.4213 \ln(1 - e^{-0.0060t}) \quad (4-75)$$

按照表 4-1 和表 4-2 的工艺条件求得的 β_0 的平均值为 2.9133, 因而有

$$\ln y = 2.9133 - 14 \times \frac{1}{T} + 0.4213 \ln(1 - e^{-0.0060t}) \quad (4-76)$$

式 (4-76) 便是求解后的溶剂法提取亚麻籽木脂素的动力学模型。

该模型同时反映了木脂素提取率与提取工艺参数浸提温度、浸提时间之间的关系, 在其它参数如浸提剂、振荡 (搅拌) 频率和幅度等一定的情况下, 可以对各种浸提工艺条件下的提取率进行预测。

表 4-3 不同提取时间木脂素的得率 (g/100g 脱脂粉)

Table 4-3 Recovery of lignans obtained at different extraction time (g/100g oil-free flaxseed meal)

时间 (h)	4	8	12	16	20	24	28
y	3.537	4.948	5.412	5.786	6.840	7.798	7.796
$\ln y$	1.263	1.599	1.689	1.755	1.923	2.054	2.054
$\ln(7.798 - y)$	1.4495	1.0473	0.8696	0.6991	-0.0429	----	----

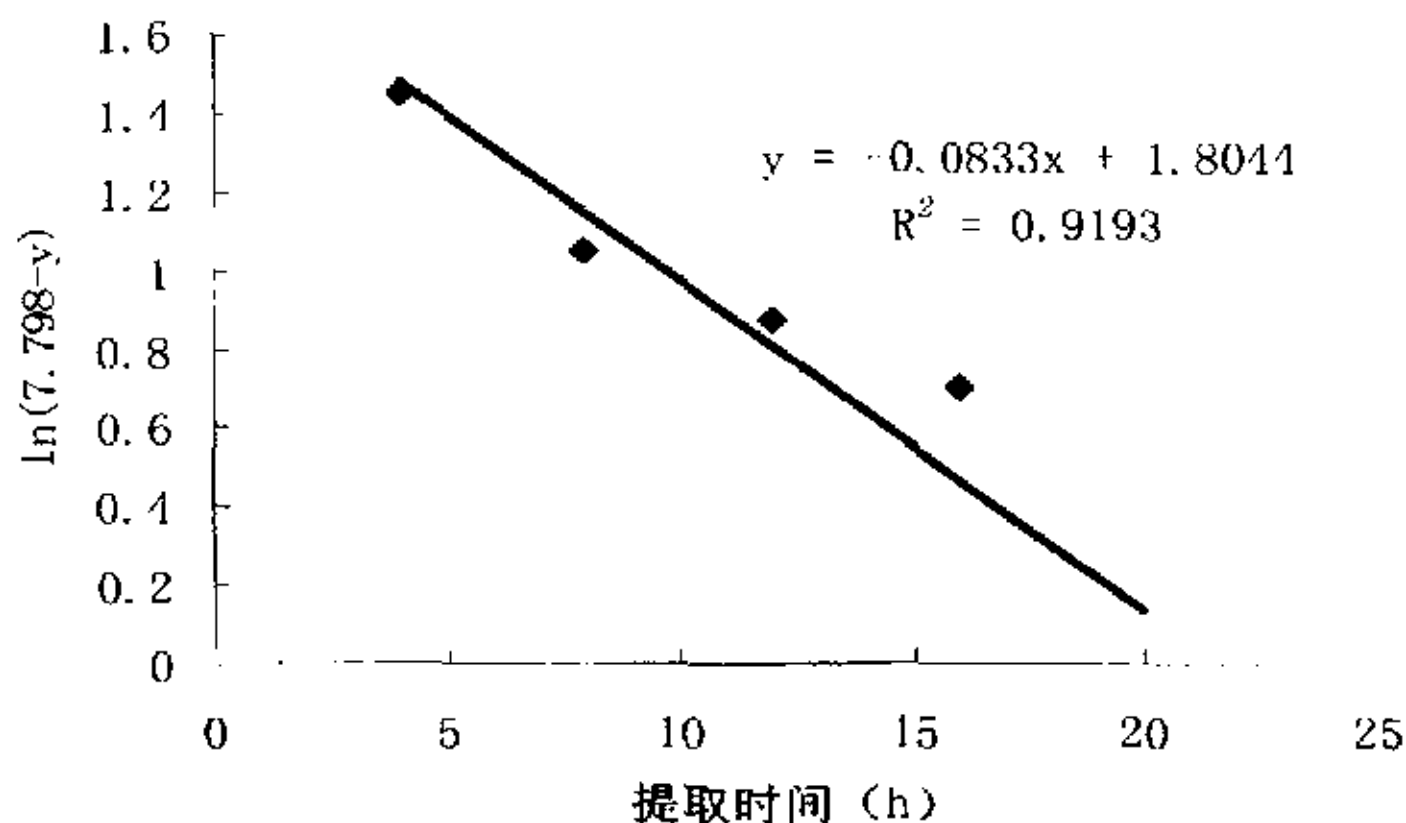


Fig. 4-3 Relationship between SDG recovery and extraction time

图 4-3 木脂素提取率与提取时间的相关关系

从表 4-2 和表 4-3 可以看出, 当提取时间超过 24 h 以后提取率基本不发生变化, 因而, 对于式 (4-64) 可以认为当 $t \rightarrow \infty$ 时, $y_{\infty} = 7.798$, 因而有下列方程

$$\ln(7.798 - y) = 2.054 - \beta t \quad (4-77)$$

以提取时间 t 为横坐标, 以 $\ln(7.798 - y)$ 为纵坐标绘图, 则直线的斜率即为 β 值。由图 4-3 可以看出 $\beta = 0.0833$, 因而可得下列方程

$$\ln(7.798 - y) = 2.054 - 0.0833t \quad (4-78)$$

式 (4-78) 是溶剂法提取亚麻籽木脂素的另一种形式的动力学模型 (提取温度仅限于 20°C)。经验证, 该模型的精度的精度较低, 误差在 10% 左右。这是因为在前面的推导过程中忽略了指数的影响。指数 n 取值的变化, 可以反映浓度对扩散系数影响的一般情况。一般地, 扩散系数将随着扩散的进行即随着溶剂中溶质浓度的提高而降低, 而在建立模型时忽略了这一点。

4.4 亚麻籽木脂素提取动力学模型的验证

表 4-4 不同提取温度下的亚麻籽木脂素得率 (g/100g 脱脂粉)
Table 4-4 Recovery of lignans obtained at different extraction temperatures (g/100g oil-free flaxseed meal)

温度 (°C)	20	25	30	35	40	45	50	55	60
1/T	0.00341	0.00336	0.00330	0.00325	0.00319	0.00314	0.00310	0.00305	0.00300
模型计算值	7.531	7.537	7.546	7.548	7.555	7.560	7.564	7.570	7.575
实验值	7.798	7.800	7.808	7.810	7.812	7.818	7.825	7.840	7.842
绝对误差	0.267	0.263	0.262	0.262	0.257	0.258	0.288	0.270	0.267
相对误差(%)	3.55	3.49	3.47	3.47	3.40	3.41	3.81	3.57	3.52

注：乙醇浓度为 70%，提取时间为 24 h

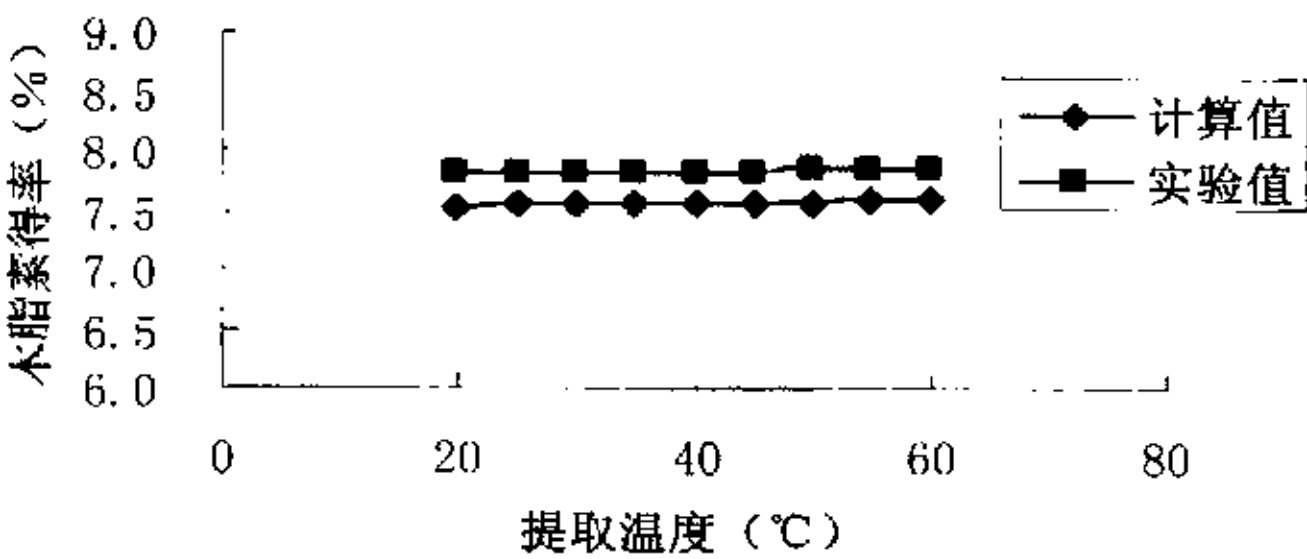


Fig. 4-4 Recovery of lignans obtained at different extraction temperatures
图 4-4 不同提取温度下的木脂素得率

表 4-5 不同提取时间的木脂素得率 (g/100g 脱脂粉)
Table 4-5 Recovery of lignans obtained at different extraction time (g/100g oil-free flaxseed meal)

提取时间 (h)	4	6	8	10	12	14	16
模型计算值	3.629	4.295	4.836	5.300	5.709	6.077	6.412
实验值	3.537	4.253	4.948	5.208	5.412	5.553	5.786
绝对误差	-0.093	-0.042	0.112	-0.092	-0.297	-0.524	-0.626
相对误差(%)	-2.56	-0.98	2.31	-1.73	-5.20	-8.62	-9.77

提取时间 (h)	18	20	22	24	26	28	30
模型计算值	6.722	7.010	7.279	7.532	7.771	7.998	8.213
实验值	6.280	6.840	7.331	7.798	7.832	7.796	7.909
绝对误差	-0.442	-0.170	0.052	0.266	0.061	-0.202	-0.304
相对误差(%)	-6.57	-2.42	0.72	3.53	0.79	-2.52	-3.71

注：乙醇浓度为 70%，提取温度为 20°C。

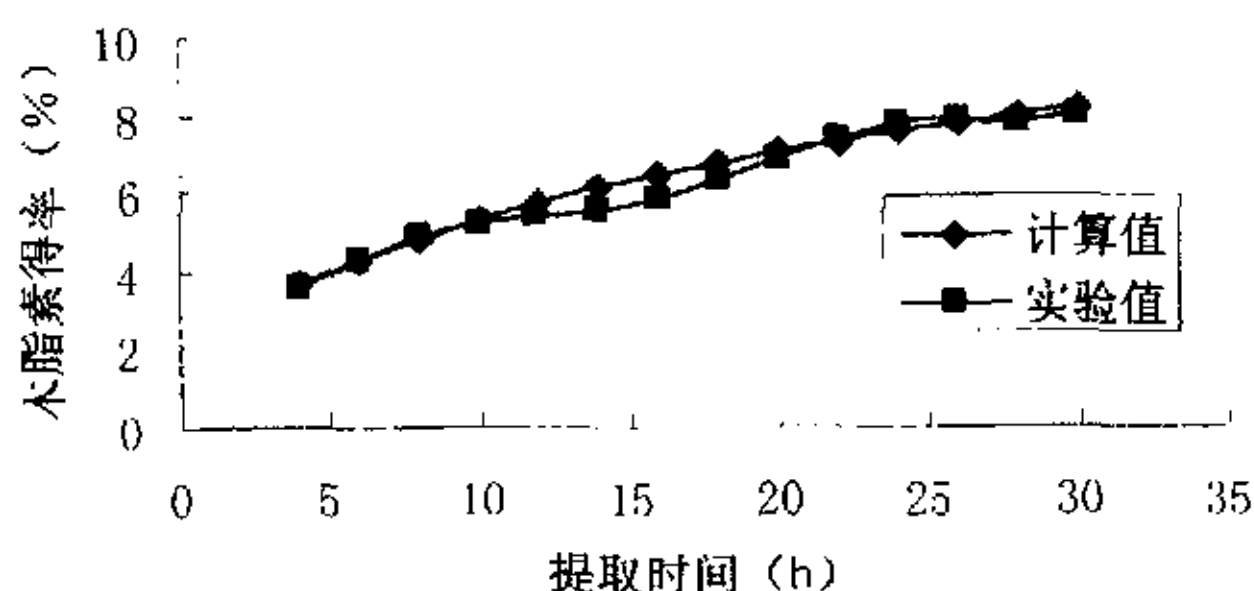


Fig. 4-5 Recovery of lignans obtained at different extraction time
图 4-5 不同提取时间下的木脂素得率

为验证 (4-76) 所得到的亚麻籽木脂素提取动力学模型, 依次改变工艺参数值进行提取试验。表 4-4 和图 4-4 是当乙醇浓度为 70%、提取时间为 24 h 时不同温度下的模型计算值和试验值; 表 4-5 和图 4-5 是乙醇浓度为 70%、提取温度为 20℃ 时不同提取时间下的模型计算值和试验值。表 4-4 和表 4-5 中还分别列出了两种提取工艺条件下计算值和实验值之间的绝对误差和相对误差。可以看出, 在不同的提取温度下计算值和实验值的绝对误差均没有超过 0.3%, 最大值为 0.288%; 在不同的提取时间下计算值和实验值的绝对误差的最大值为 0.626%。

总体上看, 模型预测精度较高, 因此, 采用该模型能较好地描述亚麻籽木脂素的提取动力学过程, 反映亚麻籽木脂素得率与提取温度及提取时间之间的关系。

4.5 本章小结

本章以 Peng-Robinson 状态方程为基础, 建立了超临界二氧化碳萃取亚麻籽木脂素的状态方程模型

$$\ln y_2 = \ln P_2^S(T) - \ln[\phi_2(T, P, y)] + \frac{v_2^0 P}{RT} - \ln P$$

并以 Fick 第一定律为基础建立了超临界二氧化碳萃取亚麻籽木脂素的“核心收缩”, 即萃取动力学模型

$$J_r = \frac{4\pi R_k^2 R_j^2 c_{fw}}{R_k^2 / \lambda + R_j^2 / D_{fw} + R_k R_j (R_k - R_j) / D_{\beta}}$$

同样, 以 Fick 第一定律为基础建立了两种形式的溶剂提取亚麻籽木脂素的动力学模型

$$\ln y_{\infty} = \ln(y_{\infty} - y) + \beta t$$

和

$$\ln y = \beta_0 + \beta_1 \frac{1}{T} + \beta_2 \ln(1 - e^{\alpha})$$

以提取实验为基础, 根据提取温度、提取时间和亚麻籽木脂素得率之间理论关系的数学形式, 分别采用直线回归或直接应用最小二乘法的方法, 求出了模型中的所有未知常数。对模型的验证实验表明, 所求得的提取动力学模型 (4-76) 在预测不同提取温度和浸提时间条件下亚麻籽木脂素的得率时具有绝对误差不超过 0.7% 的预测精度, 具有实用价值。而模型 (4-78) 的精度较低, 误差在 10% 左右。这是因为在前面的推导过程中忽略了指数的影响。指数 n 取值的变化,

可以反映浓度对扩散系数影响的一般情况。

求解后的溶剂提取亚麻籽木脂素动力学模型的两种形式分别为

$$\ln(7.798 - y) = 2.054 - 0.0833t$$

和

$$\ln y = 2.9133 - 14 \times \frac{1}{T} + 0.4213 \ln(1 - e^{-0.0060t})$$

第五章 亚麻籽木脂素提取工艺优化

第三章介绍了提取亚麻籽木脂素的两种方法,超临界流体萃取法和溶剂提取法,研究了各个工艺参数对木脂素得率的影响,并得到了回归方程。在超临界流体萃取法中,考察了压力、温度、夹带剂种类、夹带剂浓度及萃取时间对木脂素得率的影响;在溶剂提取法中,考察了溶剂种类、溶剂浓度、提取温度、提取时间等参数的影响。但是,在该章中所研究的只是单因素对木脂素提取率的影响,没有考察各种因素之间的交互作用,也没有对整个工艺过程进行优化设计。

在第四章中,建立了超临界流体萃取法和溶剂提取法的数学模型,但对超临界 CO₂ 萃取法而言没有考察模型的准确性和实用性。

本章拟通过二次正交回归旋转试验组合对两种提取工艺进行总体优化设计,考察利用超临界 CO₂ 萃取法和溶剂法提取亚麻籽木脂素时各个工艺参数对木脂素提取率的影响,并得到正交实验的回归方程。

5.1 亚麻籽木脂素提取工艺的优化

5.1.1 溶剂法提取木脂素的工艺优化

一、二次正交回归旋转组合试验

多因素试验设计有很多,有随机区组试验设计、拉丁方试验设计、正交试验设计、回归试验设计。本课题所选择的试验设计是二次正交回归旋转组合设计^[79]。此试验设计的主要优点:

1. 试验次数少、计算简单;
2. 消除了回归系数间的相关性,使计算得到简化;
3. 所得到的数据精度较高;
4. 根据所得数据及回归分析能够找出最佳的参数组合。

二、试验目的

以乙醇的浓度 x_1 、提取时间 x_2 、提取温度 x_3 为试验因素,并确定各因素的水平建立三因素二次正交回归旋转组合试验。

根据试验结果建立木脂素得率 y 与其影响因素间的回归模型,再对模型进行主效应、单因素效应和两因素间的交互效应分析,并进行统计寻优,寻找木脂素提取工艺的最佳工艺参数。

三、二次正交回归旋转试验实验方案

为建立提取工艺优化的数学模型,以乙醇的浓度 x_1 、提取时间 x_2 、提取温度 x_3 为试验因素,进行二次正交回归旋转组合试验。

根据单因素试验,确定各因素的变化范围为:浓度 C : 50%~90%,时间 T : 20~28 h,温度 t : 20~40℃。

设 3 个自然变量分别为 x_1 , x_2 和 x_3 (分别对应浓度 C 、时间 T 和温度 t),变量的变化范围为 $[x_{-n}, x_n]$ 。以单因素试验为基础,根据各试验因素的水平范围,按下式进行编码。

$$z_{ki} = \frac{x_{ki} - x_{0i}}{\Delta_i}$$

式中: z_{ki} —第 i 个因素的 k 水平编码值, $i=1, 2, 3$; $k=-\gamma, -1, 0, 1, \gamma$; 其中 x_{-n} 和

x_{ri} 分别称为下星号臂水平和上星号臂水平, 本试验为三因素试验, $r=1.682$;

x_{ki} 一第 i 个因素的 k 水平原始值;

x_{0i} 一第 i 个因素的零水平 (中心水平);

Δ_i 一第 i 个因素的水平间隔, $\Delta_i = \frac{x_{ri} - x_{0i}}{r}$ 。

据此有

$$\Delta_1 = \frac{x_{r1} - x_{01}}{r} = \frac{90 - 70}{1.682} = 11.89$$

$$\Delta_2 = \frac{x_{r2} - x_{02}}{r} = \frac{28 - 24}{1.682} = 2.38$$

$$\Delta_3 = \frac{x_{r3} - x_{03}}{r} = \frac{40 - 30}{1.682} = 5.95$$

因素水平选择及编码结果见表 5-1。

表 5-1 溶剂法提取木脂素二次正交回归旋转设计试验因素水平编码表

Table 5-1 Table of factor levels for quadratic regressive cross rotary design

试 验 因 素	乙醇浓度 (%)	提取时间(h)	提取温度(℃)
	x_1	x_2	x_3
上星号臂 (+1.682)	90	28	40
上水平 (+1)	81.89	26.38	35.95
零水平 (0)	70	24	30
下水平 (-1)	58.11	21.62	24.05
下星号臂 (-1.682)	50	20	20
水平间隔 (Δ)	11.89	2.38	5.95

试验按三因子二次正交回归旋转组合设计表安排, 方案如表 5-2。

二次正交回归旋转试验可以得到如下回归方程:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^p b_j z_j + \sum_{k=1}^{p-1} \sum_{j=k+1}^p b_{jk} z_j z_k + \sum_{j=1}^p b_{jj} z_j^2 \quad (5-2)$$

式中: p 一试验因素的个数, 本试验中 $p=3$;

y 一试验指标。

通过数据处理, 得到式 (5-10) 中的各项系数, 并对回归方程和各系数进行显著性检验, 结果如表 5-2。

对回归方程中的平方项按式进行中心化处理:

$$z'_{jj} = z_{jj}^2 - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n z_{jj}^2 \quad (5-1)$$

式中: j 为试验号, n 为总试验次数。

表 5-2 溶剂法提取木脂素二次正交回归旋转设计试验方案与结果
Table 5-2 Quadratic regressive cross rotary design and experimental results for lignans extraction with solvent extraction methods

试验号	z_0	z_1	z_2	z_3	z_1z_2	z_1z_3	z_2z_3	z'_1	z'_2	z'_3	y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	0.406	0.406	0.406	6.000
2	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0.406	0.406	0.406	5.812
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	0.406	0.406	0.406	5.906
4	1	-1	1	1	-1	-1	1	0.406	0.406	0.406	6.855
5	1	1	-1	-1	-1	-1	1	0.406	0.406	0.406	5.618
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	0.406	0.406	0.406	5.712
7	1	1	1	-1	1	-1	-1	0.406	0.406	0.406	5.823
8	1	1	1	1	1	1	1	0.406	0.406	0.406	7.740
9	1	-1.682	0	0	0	0	0	2.234	-0.594	-0.594	5.550
10	1	1.682	0	0	0	0	0	2.234	-0.594	-0.594	5.542
11	1	0	-1.682	0	0	0	0	-0.594	2.234	-0.594	6.594
12	1	0	1.682	0	0	0	0	-0.594	2.234	-0.594	7.821
13	1	0	0	-1.682	0	0	0	-0.594	-0.594	2.234	7.798
14	1	0	0	1.682	0	0	0	-0.594	-0.594	2.234	7.542
15	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	6.960
16	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	7.171
17	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	6.890
18	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	6.635
19	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	6.012
20	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	7.280
21	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	6.760
22	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	6.325
23	1	0	0	0	0	0	0	-0.594	-0.594	-0.594	6.800
B _j	151.15	0.307	5.246	2.341	1.284	1.25	2.960	-8.95	0.451	3.067	
d _i	23	13.66	13.66	13.66	8	8	8	15.89	15.89	15.89	
b _i	6.572	0.022	0.384	0.171	0.161	0.156	0.370	-0.560	0.028	0.193	
U _i		0.007	2.015	0.401	0.206	0.195	1.095	5.038	0.013	0.592	
F _i		0.029	8.373	1.668	0.856	0.812	4.551	20.94	0.053	2.46	

1. 回归系数 b_j 的计算

$$b_0 = \frac{B_0}{n}, \quad b_j = \frac{B_j}{d_j}, \quad b_{kj} = \frac{B_{kj}}{d_{kj}}, \quad b_{ij} = \frac{B_{ij}}{d_{ij}}$$

$$B_0 = \sum_{i=1}^n y_i, \quad B_j = \sum_{i=1}^n z_{ij} y_i, \quad B_{kj} = \sum_{i=1}^n z_{ik} z_{ij} y_i, \quad B_{ij} = \sum_{i=1}^n z_{ij} y_i$$

其中
$$d_j = \sum_{i=1}^n z_{ij}^2, \quad d_{kj} = \sum_{i=1}^n (z_{ik} z_{ij})^2, \quad d_{jj} = \sum_{i=1}^n (z'_{ij})^2$$

2. 偏回归平方和 U_j 的计算

$$U_j = \frac{B_j^2}{d_j}, \quad U_{kj} = \frac{B_{kj}^2}{d_{kj}}, \quad U_{jj} = \frac{B_{jj}^2}{d_{jj}}$$

3. 总平方和 SS_T , 回归平方和 U 及剩余平方和 Q_{e2} 等的计算

$$SS_T = \sum_{i=1}^{23} y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^{23} y_i \right)^2 = 12.69 \quad f_T = 22$$

$$U = \sum_j U_j = 9.563 \quad f_U = 9$$

$$Q_{e2} = S_T - U = 3.128 \quad f_{e2} = 13$$

$$Q_e = \sum_{i=15}^{23} y_i^2 - \frac{1}{9} \left(\sum_{i=15}^{23} y_i \right)^2 = 1.2622 \quad f_e = 8$$

$$Q_{1,f} = Q_{e2} - Q_e = 1.8648 \quad f_{1,f} = 5$$

拟合度检验:

$$F_{1,f} = \frac{Q_{1,f} / f_{1,f}}{Q_e / f_e} = 2.37 < F_{0.05}(5,8) = 3.69 \quad (5-3)$$

检验结果表明模型拟合是合适的。

回归方程的检验 (F 检验):

$$F = \frac{U / f_U}{Q_{e2} / f_{e2}} = \frac{9.563/9}{3.128/13} = 4.42 > F_{0.01}(9,13) = 4.19 \quad (5-4)$$

结果表明回归方程是极显著的。

各偏回归系数的检验:

$$F_j = \frac{U_j}{Q_{e2} / f_{e2}} \sim F(1,13) \quad (5-5)$$

F_j 的值在表 5-2 的最后一行, 由于 $F_{0.25}(1,13) = 1.45$, $F_{0.2}(1,13) = 1.82$, $F_{0.1}(1,13) = 3.14$, $F_{0.05}(1,13) = 4.67$, $F_{0.025}(1,13) = 6.41$, $F_{0.01}(1,13) = 9.07$, 因而, 除 b_1 、 b_{12} 、 b_{13} 、 b_{22} 外, 其它回归系数都在不同程度上显著, 由此得到回归方程

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 6.571 + 0.02244z_1 + 0.384z_2 + 0.171z_3 + 0.161z_1z_2 + 0.156z_1z_3 \\ & + 0.3702z_2z_3 - 0.559z_1'^2 + 0.02836z_2'^2 + 0.192z_3'^2 \end{aligned} \quad (5-6)$$

由中心化公式 (5-1) 可知

$$z'_j = z_j^2 - 0.594, \quad j = 1, 2, 3 \quad (5-7)$$

代入式 (5-6) 得回归方程

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 6.772 + 0.02244z_1 + 0.384z_2 + 0.171z_3 + 0.161z_1z_2 + 0.156z_1z_3 \\ & + 0.3702z_2z_3 - 0.559z_1^2 + 0.02836z_2^2 + 0.192z_3^2 \end{aligned} \quad (5-8)$$

式(5-8)中,乙醇浓度、提取时间和提取温度都是用因素编码表示的,消除了因素量纲的影响,因此,方程中系数的大小能直接反映试验因素各项对指标的影响程度。系数的正负则能反映这种影响的方向。

将式(5-8)中不显著项剔除得到回归方程

$$\hat{y} = 6.772 + 0.384z_2 + 0.171z_3 + 0.370z_2z_3 - 0.559z_1^2 + 0.193z_3^2 \quad (5-9)$$

经拟合度检验表明式(5-9)拟合是合适的。

式(5-9)中不含 z_1 ,说明乙醇浓度对木脂素得率影响不显著,而提取时间、提取温度以及它们之间的交互作用对木脂素得率影响均显著。另外,方程中含有乙醇浓度的二次项,说明乙醇浓度对木脂素得率的影响与时间和温度有关。

为了方便使用,将

$$z_1 = \frac{x_1 - 70}{11.89}, \quad (5-10)$$

$$z_2 = \frac{x_2 - 24}{2.38}, \quad (5-11)$$

$$z_3 = \frac{x_3 - 30}{5.95} \quad (5-12)$$

代入式(5-9)就可得到用自然变量表示的回归方程

$$\hat{y} = 5.848 + 0.560x_1 - 0.6168x_2 - 0.9018x_3 + 0.02627x_2x_3 - 0.004x_1^2 + 0.005x_3^2 \quad (5-13)$$

约束条件 $50\% \leq x_1 \leq 90\%$, $20\text{ h} \leq x_2 \leq 28\text{ h}$, $20^\circ\text{C} \leq x_3 \leq 40^\circ\text{C}$

5.1.2 超临界 CO₂ 萃取法提取亚麻籽木脂素的工艺优化

一、二因素二次正交回归旋转组合试验

从单因素试验可看出:压力 $P=30\text{ MPa}$, 温度 $t=60^\circ\text{C}$ 时木脂素的提取率最高;提取时间超过 30 min 对木脂素得率的影响很小,而且在试验过程中 CO_2 流量极不稳定。因此忽略时间及 CO_2 流量对木脂素得率的影响,对压力和温度进行二因素二次正交回归旋转组合试验。确定各因素的变化范围为:压力 P : $20\sim 40\text{ MPa}$, 温度 t : $50\sim 70^\circ\text{C}$ 。

设 2 个自然变量分别为 x_1 和 x_2 (分别对应压力 P 和温度 t), 变量的变化范围为 $[x_{-r}, x_r]$ 。以单因素试验为基础,根据各试验因素的水平范围按式 5-14 进行编码,结果见表 5-3。

$$z_{ki} = \frac{x_{ki} - x_{0i}}{\Delta_i} \quad (5-14)$$

式中: z_{ki} —第 i 个因素的 k 水平编码值, $i=1, 2$; $k=-\gamma, -1, 0, 1, \gamma$; 其中 x_{-r} 和 x_r 分别称为下星号臂水平和上星号臂水平, 本试验为二因素试验, $\gamma=1.414$;

x_{ki} —第 i 个因素的 k 水平原始值;

x_{0i} —第 i 个因素的零水平(中心水平);

Δ_i —第 i 个因素的水平间隔。 $\Delta_i = \frac{x_r - x_{-r}}{r}$

对回归方程中的平方项按式进行中心化处理

$$z'_j = z_{ji}^2 - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n z_{ji}^2 \quad (5-15)$$

式中: j 为试验号, n 为总试验次数。

二因素二次正交回归旋转组合设计试验数据见表 5-4，计算方法见 5.1.1。

表 5-3 超临界二氧化碳萃取法二因素二次正交回归旋转组合试验因素水平编码表

Table 5-3 Table of factor levels for quadratic regressive cross rotary design

试 验 因 素	提取压力 (MPa)	提取温度 (°C)
	x_1	x_2
上星号臂 (+1.414)	40	70
上水平 (+1)	37.07	67.07
零水平 (0)	30	60
下水平 (-1)	22.93	52.93
下星号臂 (-1.414)	20	50
水平间隔 (Δ)	7.07	7.07

表 5-4 含夹带剂 (70%乙醇) 的超临界 CO₂ 提取木脂素的二因素二次正交回归旋转组合设计试验数据

Table 5-4 Two factors quadratic regressive cross rotary design and experimental results for lignans extraction with SC-CO₂ modified with 70% ethanol

试验号	z_0	z_1	z_2	$z_1 z_2$	z_1'	z_2'	y
1	1	-1	-1	1	0.5	0.5	0.498
2	1	-1	1	-1	0.5	0.5	0.478
3	1	1	-1	-1	0.5	0.5	0.547
4	1	1	1	1	0.5	0.5	0.568
5	1	1.414	0	0	1.5	-0.5	0.481
6	1	1.414	0	0	1.5	-0.5	0.565
7	1	0	-1.414	0	-0.5	1.5	0.604
8	1	0	1.414	0	-0.5	1.5	0.722
9	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.769
10	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.774
11	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.784
12	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.764
13	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.801
14	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.712
15	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.705
16	1	0	0	0	-0.5	-0.5	0.783
B _j	10.55500	0.25778	0.16785	0.04100	-1.09450	-0.53450	
d _i	16	8	8	4	8	8	
b _j	0.65968	0.03223	0.02098	0.01025	-0.13681	-0.06681	
U _j		0.008307313	0.003522319	0.00042025	0.149741281	0.035711281	
F _j		3.819	1.619	0.193	68.847	16.419	

注: CO₂ 流量 Q=100 ml/min, 夹带剂添加量为 138 mL/100g 脱脂亚麻籽粉。

拟合度检验

$$F_{11} = \frac{Q_{11}/f_{11}}{Q_e/f_e} = 3.71 < F_{0.05}(3,7)=4.35 \quad (5-16)$$

检验结果表明模型拟合是合适的。

回归方程的检验(F 检验)

$$F = \frac{U/f_U}{Q_{e2}/f_{e2}} = 18.18 > F_{0.01}(5,10)=5.64 \quad (5-17)$$

结果表明回归方程是极显著的。

各偏回归系数的检验

$$F_j = \frac{U_j}{Q_{e2}/f_{e2}} \sim F(1,10) \quad (5-18)$$

各 F_j 的值已经列入表 5-4 中。查 F 检验表可得 $F_{0.10}(1,10)=3.29$, $F_{0.25}(1,10)=6.94$, $F_{0.01}(1,10)=10.04$, 因而除 b_2 、 b_{12} 外, 其它回归系数都在不同程度上显著, 表明其它各项对木脂素得率有不同程度的影响。

所得的回归方程为

$$\hat{y} = 0.65970 + 0.03223z_1 + 0.02098z_2 + 0.01025z_1z_2 - 0.13681z_1' - 0.06681z_2' \quad (5-19)$$

将中心化公式 $z_j' = z_j^2 - 0.5$ 代入, 整理并剔除不显著项得回归方程为

$$\hat{y} = 0.76150 + 0.03223z_1 - 0.13681z_1^2 - 0.06681z_2^2 \quad (5-20)$$

经检验方程拟合是合适的。

由变换

$$Z_1 = \frac{x_1 - 30}{7.07}, \quad Z_2 = \frac{x_2 - 60}{7.07}$$

可得用自然变量表示的回归方程如下

$$\hat{y} = -6.45922 + 0.15647x_1 + 0.15722x_2 - 0.00274x_1^2 - 0.00134x_2^2 \quad (5-21)$$

约束条件为 $20 \text{ MPa} \leq x_1 \leq 40 \text{ MPa}$, $50^\circ\text{C} \leq x_2 \leq 70^\circ\text{C}$

5.2 木脂素提取回归模型分析讨论

5.2.1 溶剂法提取木脂素的回归模型分析讨论

5.2.1.1 主效应分析

由于设计中各因素均经无量纲线性编码处理, 且一次项回归系数 b_j 之间, 各 b_j 与交互项、平方项的回归系数都是不相关的。因此可由回归系数绝对值的大小来直接比较各因素一次项对木脂素得率的影响, 由式 (5-8) 可知, z_1 、 z_2 、 z_3 的系数绝对值分别为 0.02244、0.384 和 0.017, 且皆为正值, 因而可知 $z_2 > z_3 > z_1$, 亦即影响溶剂法木脂素得率的各因素的主次顺序依次为: 提

取时间、提取温度、乙醇浓度。

5.2.1.2 单因素效应分析

将回归方程（5-8）中三个因素中的两个固定在 0 水平上，可得到单个因素对应的回归方程。

乙醇浓度

$$\hat{y}_1 = 6.772 + 0.02244z_1 - 0.560z_1^2 \tag{5-22}$$

提取时间

$$\hat{y}_2 = 6.772 + 0.384z_2 + 0.02836z_2^2 \tag{5-23}$$

提取温度

$$\hat{y}_3 = 6.772 + 0.171z_3 + 0.192z_3^2 \tag{5-24}$$

现以-1.682、-1、0、1、1.682 各水平及所求得极值点为横坐标做图。求得的 $\hat{y}_i$ 值见表 5-5 和图 5-1。

从表 5-5 和图 5-1 可以看出，不同水平下的乙醇浓度、提取时间和提取温度三个因素对木脂素的得率影响程度不同。在 0 水平之前，随着乙醇浓度水平的升高木脂素得率也增加，超过 0 水平以后则木脂素得率逐渐减少；木脂素的得率随着时间和提取温度的增加也增加，且在超过 0 水平后两个因素对应的木脂素得率及其增加值基本相同。三个因素对木脂素得率的影响的不同之处在于：

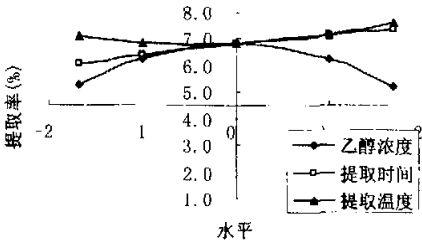


Fig. 5-1 Influence of ethanol concentration, extraction time and temperature on recovery of lignans

图 5-1 不同水平的乙醇浓度、提取时间、提取温度对木脂素得率的影响

在 0 水平前，随着因素水平的增加，乙醇浓度和提取时间二因素均使木脂素得率增加，而升高提取温度却使得率逐渐减少，尽管幅度很小。达到 0 水平时，三个因素对应的得率达到相同值，尽管在-1.682 水平时温度对应的得率最高，乙醇浓度对应的得率最低。

表 5-5 各单因素不同水平对木脂素得率的影响
Table 5-5 Influence of single factors on recovery of lignans

因素名称	因 素 水 平					统 计 变 量		
	-1.682	-1	0	1	1.682	$\bar{X}$	S	CV(%)
乙醇浓度	5.26	6.27	6.81	6.22	5.19	5.950	0.701	11.78
提取时间	6.08	6.39	6.81	7.16	7.37	6.763	0.533	7.88
提取温度	7.06	6.83	6.81	7.17	7.64	7.100	0.337	4.75

表 5-6 和图 5-2 显示的是提取时间和提取温度为-1、0、1 水平时不同水平下的乙醇浓度对应的木脂素得率。可以看出，不论对于那一种时间和温度水平，随着乙醇浓度的提高，木脂素得率都会逐渐提高，超过 0 水平以后趋势相反，也就是说，在 0 水平时木脂素的得率最高，这与单因素实验的结论是一致的；同样还可以看出，对同一水平的乙醇浓度，随着提取时间和提取温度水平的提高，木脂素的得率也不同。提取时间和提取温度在-1 水平和 0 水平时木脂素得率相差不大，但增加到 1 水平时，木脂素提取率明显增加。

表 5-6 乙醇浓度各水平对木脂素得率的影响
Table 5-6 Influence of ethanol concentrations on recovery of lignans

水平	-1.682	-1	0	1	1.682
-1	5.721	6.543	6.807	5.953	4.730
0	5.150	6.190	6.772	6.234	5.225
1	5.765	7.019	7.917	7.697	6.906

表 5-7 提取时间各水平对木脂素得率的影响
Table 5-7 Influence of extraction time on recovery of lignans

水平	-1.682	-1	0	1	1.682
-1	6.717	6.565	6.390	6.271	6.223
0	6.206	6.416	6.772	7.184	7.498
1	4.911	5.483	6.370	7.313	7.989

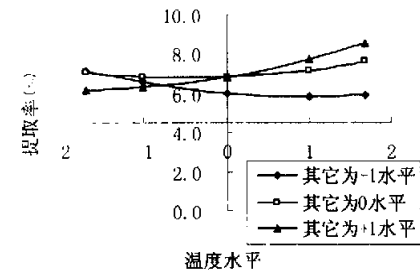


Fig. 5-4 Influence of extraction temperatures on recovery of lignans
图 5-4 提取温度各水平对木脂素得率的影响

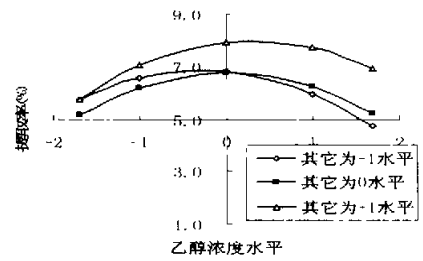


Fig. 5-2 Influence of ethanol concentrations on recovery of lignans
图 5-2 乙醇浓度各水平对木脂素得率的影响

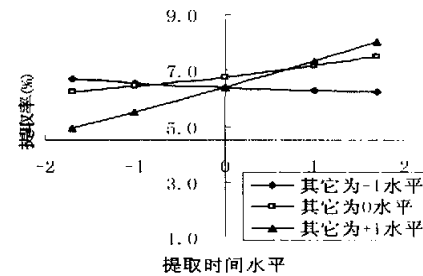


Fig. 5-3 Influence of extraction time on recovery of lignans
图 5-3 提取时间各水平对木脂素得率的影响

表 5-8 提取温度各水平对木脂素得率的影响
Table 5-8 Influence of extraction temperatures on recovery of lignans

水平	-1.682	-1	0	1	1.682
-1	7.136	6.543	5.996	5.833	5.942
0	7.028	6.793	6.772	7.135	7.603
1	6.180	6.304	6.809	7.698	8.525

表 5-7 和图 5-3 显示的是乙醇浓度和提取温度为-1、0、1 水平时不同水平下的提取时间对应的木脂素得率。可以看出，随着提取时间的改变，乙醇浓度和提取温度的水平对木脂素得率的影响比较显著，其中尤其以 1 水平影响最显著，在此水平下，随着提取时间的增加，木脂素得率迅速增加；0 水平的影响次之，尽管随着提取时间的增加，木脂素得率也增加，但增加幅度比较小；对于-1 水平，随着提取时间的增加，木脂素得率略有下降，但下降幅度不大。

表 5-8 和图 5-4 显示的是提取时间和乙醇浓度为-1、0、1 水平时不同水平下的提取温度对应的木脂素得率。可以看出，1 水平下的提取时间对木脂素的得率影响最显著，且在该水平下随着提取温度的升高木脂素的得率也逐渐增加；0 水平下的乙醇浓度和提取时间对木脂素得率的影响几乎不受提取温度的制约，只是当温度水平超过 0 以后木脂素得率才略现增加；相比之下，-1 水

平的乙醇浓度和提取时间对木脂素的得率的影响与提取温度呈弱的负相关，即在该水平下，随着提取温度的升高木脂素得率逐渐减少，但超过提取温度的 0 水平以后，木脂素得率近乎常量。

5.2.1.3 因素交互效应分析

由式 (5-21) 可以看出，乙醇浓度 (z_1)、提取时间 (z_2) 和提取温度 (z_3) 三个因素的交互作用对木脂素得率的影响顺序为 $z_2z_3 > z_1z_2 > z_1z_3$ 。

一、乙醇浓度和提取时间的交互作用对木脂素得率的影响

将回归方程 (5-21) 中三个因素中的一个固定在 0 水平上，可得到两个因素对应的回归方程。固定提取温度在 0 水平得到如下方程

$$\hat{y} = 6.772 - 0.02244z_1 + 0.384z_2 + 0.161z_1z_2 - 0.599z_1^2 + 0.02836z_2^2 \quad (5-25)$$

用数学工具 Matlab 计算^[80]，得到不同溶剂浓度和提取时间水平下木脂素得率的交互作用，见表 5-9 和图 5-5。

表 5-9 溶剂浓度和提取时间的交互作用对木脂素得率的影响

Table 5-9 Influence of interactions of solvent concentrations and extraction cycles on recovery of lignans

		乙醇浓度 (z_1)				
		-1.682	-1	0	1	1.682
提取温度 (z_3)	-1.682	4.081	5.273	6.080	5.769	4.916
	-1	4.579	5.696	6.394	5.973	5.045
	0	5.262	6.269	6.806	6.225	5.187
	1	5.889	6.786	7.162	6.419	5.272
	1.682	6.283	7.106	7.372	6.519	5.297

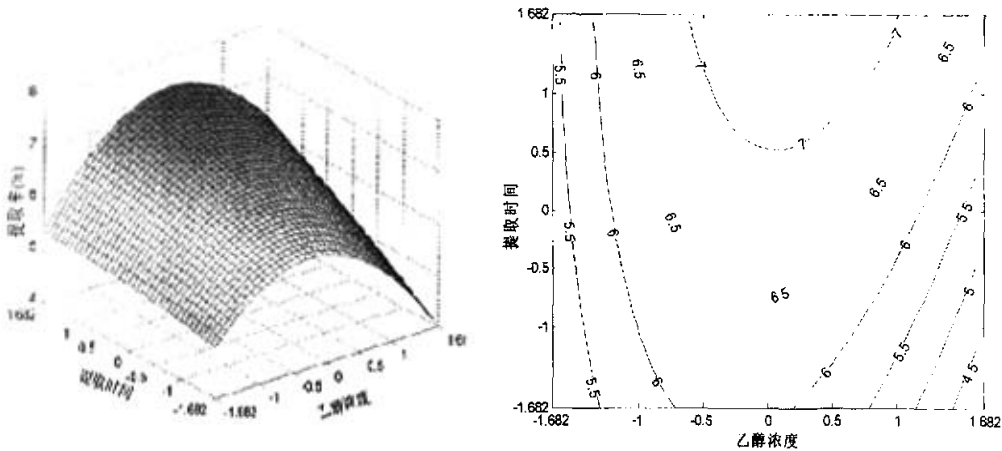


Fig. 5-5 Interaction chart of solvent concentrations and extraction cycles

图 5-5 溶剂浓度和提取时间的交互作用图

从表 5-9 和图 5-5 可以看出，在乙醇浓度水平为 $-0.5 \sim 1$ 之间、提取时间水平在 $0.5 \sim 1.682$ 之间的大部分区域内，木脂素的得率超过 7%，在本实验范围内，乙醇浓度水平为 0、提取时间水

为-1.682~-1.6、提取温度水平为-0.6~1.2 的大部分范围内木脂素的得率低于 5.5%，在本实验范围内，乙醇浓度水平为 1.682 提取温度水平为-1.682 时得率最低，为 5.001%。

三. 提取时间与提取温度的交互作用对木脂素得率的影响

将回归方程 (5-16) 中三个因素中的一个固定在 0 水平上，可得到两个因素对应的回归方程。固定乙醇浓度在 0 水平得到如下方程

$$\hat{y}_{z_1=0} = 6.772 + 0.384z_2 + 0.171z_3 + 0.370z_2z_3 + 0.02836z_2^2 + 0.192z_3^2 \quad (5-27)$$

不同提取时间度和提取温度水平下木脂素得率的交互作用见表 5-11 和图 5-7。

从表 5-11 和图 5-7 可以看出，在提取时间水平为 0~-1.682 之间、提取温度水平也在 0~-1.682 之间和提取时间水平为-1.682~0 之间、提取温度水平在-1.682~-1.3 之间的大部分区域内，木脂素的得率超过 7%，其中在提取时间水平为 0.5~-1.682 之间、提取温度水平也在 0.5~-1.682 之间的范围内，木脂素的得率超过 7.5%。在本实验范围内，提取时间水平为 1.682、提取温度水平为 1.682 时木脂素的得率最高，为 9.249%；提取时间水平为-1.682~-1.3、提取温度水平为 0.3~-1.682 的大部分范围内木脂素的得率低于 6%，在本实验范围内，提取时间水平为-1.682 提取温度水平为 1 时得率最低，为 5.821%。

表 5-11 提取时间和提取温度的交互作用对木脂素得率的影响
Table 5-11 Influence of interactions of extraction cycles and extraction temperatures on recovery of lignans

		提取时间 (z ₂)					
		-1.682	-1	0	1	1.682	
提取温度 (z ₃)	-1.682	7.382	7.272	7.062	6.795	6.580	
	-1	6.723	6.785	6.827	6.813	6.770	
	0	6.080	6.394	6.806	7.162	7.372	
	1	5.821	6.387	7.169	7.895	8.357	
	1.682	5.864	6.602	7.637	8.615	9.249	

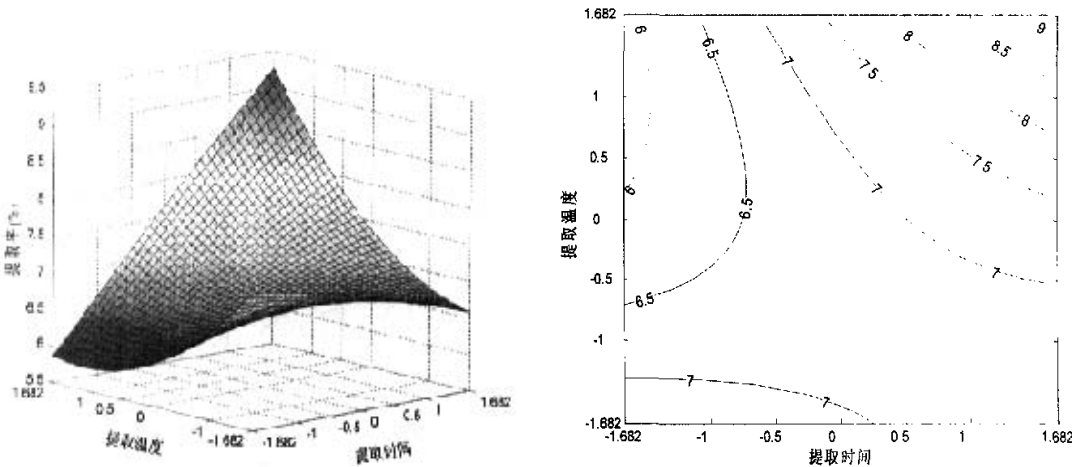


Fig. 5-7 Interaction chart of extraction temperatures and extraction cycles
图 5-7 提取温度和提取时间的交互作用图

5.2.1.4 溶剂法提取木脂素最优工艺确定

用统计寻优方法，每个因素取 5 个水平：±2、±1 和 0。用计算机对 $5^3 = 125$ 个方案寻优，可得最佳工艺组合为 $Z_1 = 0$ ， $Z_2 = 1.682$ ， $Z_3 = 1.682$ 时，相当于乙醇浓度为 70%、提取时间为 28 h、提取温度为 40℃时，木脂素得率最高为 9.25%。

频数分析：取提取率大于 8% 的方案共 8 个（按照寻优后的工艺条件得到的结果，文中未列出），占全部实验方案（ $5^3 = 125$ ）的 6.4%。平均值 $\bar{Z}$ 的计算见式（5-28），频数分析见表 5-12。

$$\bar{z}_i = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^d l_j z_{ji}, SS_i = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^d l_j z_{ji}^2 - \bar{z}_i^2, S_{z_j} = \left(\frac{SS_i}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{5-28}$$

表 5-12 木脂素得率>8%的变量数值与频率
Table 5-12 Variable values and frequencies of those lignans recovery more than 8%

编 码	因 素	z_1 （乙醇浓度） 频数	z_2 （提取时间） 频数	z_3 （提取温度） 频数
	-1.682	0	0	0
	-1	1	0	0
	0	3	0	0
	1	3	2	2
	1.682	1	6	6
	平均值 $\bar{Z}$	0.460	1.512	1.512
	S_z	0.283	0.088	0.088
	95%的置信区间	(-0.095,1.015)	(1.342,1.682)	(1.342,1.682)
	工艺参数设置	(68.9~82.1)	(27.0~28.0)	(38.0~40.0)

通过频数分析看出，乙醇浓度为 68.9%~82.1%，提取时间为 27~28 h，提取温度为 38~40℃，木脂素得率有 95%的可能高于 8%。

5.2.2 超临界萃取法提取木脂素的回归模型分析讨论

5.2.2.1 单因素效应分析

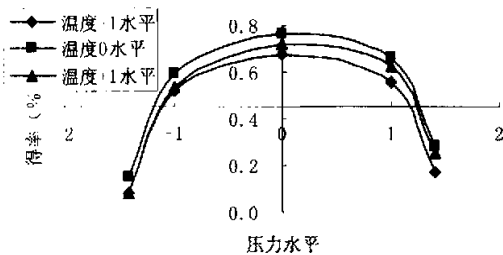


Fig. 5-8 Influence of pressures on recovery of lignans
图 5-8 压力对木脂素得率的影响

一. 压力对木脂素得率的影响

将回归方程（5-20）中二个因素中的温度固定在 0 水平上，可得到压力对应的回归方程为

$$\hat{y}_1 = 0.76150 + 0.03223z_1 - 0.1368z_1^2 \tag{5-29}$$

从图 5-8 可以看出，随着萃取压力的升高木脂素得率也逐渐升高。当压力水平达到 0（压力为 30 MPa）时得率达到最大值（三种温度水平均如此）。当压力水平超过 0 以

后，木脂素得率逐渐降低。在相同的压力水平下，温度为 0 水平时木脂素得率最高，+1 水平次

之, -1 水平最低。当压力水平为 0 时, 0 水平温度对应的得率达到最大值 0.7615%, 压力水平和温度水平均为-1.414 时对应的木脂素得率达到最低值 0.2997%。

二、萃取温度对木脂素得率的影响

将回归方程 (5-20) 中二个因素中的压力固定在 0 水平上, 可得到温度对应的回归方程为

$$\hat{y}_2 = 0.76150 + 0.02098z_2 - 0.06681z_2^2 \tag{5-30}$$

从图 5-9 可以看出, 随着萃取温度的升高木脂素得率也逐渐升高。当温度水平达到 0 (温度为 60℃) 时得率达到最大值 (三种压力水平均如此)。当温度水平超过 0 以后, 木脂素得率逐渐降低。在相同的温度水平下, 压力为 0 水平时木脂素得率最高, +1 水平次之, -1 水平最低。当温度水平为 0 时, 0 水平压力对应的得率达到最大值 0.7615%, 压力水平和温度水平均为-1.414 时对应的木脂素得率达到最低值 0.2997%。

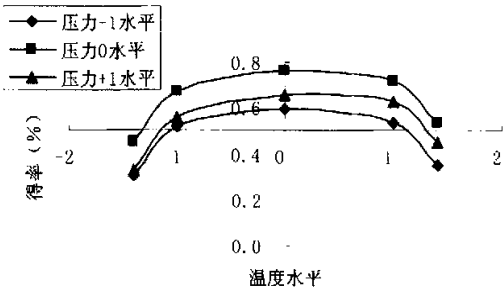


Fig. 5-9 Influence of temperatures on recovery of lignans

图 5-9 萃取温度对木脂素得率的影响

5.2.2.2 主效应及交互作用分析

由式 (5-20) 可知

$$\hat{y} = 0.76150 + 0.03223z_1 - 0.13681z_1^2 - 0.06681z_2^2$$

由于设计中各因素均经无量纲线性编码处理, 因此可由回归系数绝对值的大小来直接比较各因素一次项对木脂素得率的影响, 这里是 $z_1 > z_2$, 亦即影响溶剂法木脂素得率的各因素的主次顺序依次为: 提取压力、提取温度。

表 5-13 超临界二氧化碳萃取法提取亚麻籽木脂素时压力和温度对得率的影响
Table 5-13 Influence of pressures and temperatures on recovery of lignans extracted by SC-CO₂

		压力 (z_1)					平均值	S	CV(%)
		-1.414	-1	0	1	1.414			
温度 (z_2)	-1.414	0.2997	0.4437	0.5983	0.4792	0.3498	0.4341	0.1165	26.84
	-1	0.3691	0.5149	0.6737	0.5589	0.4313	0.5096	0.1175	23.06
	0	0.4424	0.5925	0.7615	0.6569	0.5336	0.5974	0.1210	20.25
	1	0.3821	0.5364	0.7157	0.6214	0.5022	0.5515	0.1257	22.79
	1.414	0.3180	0.4741	0.6576	0.5675	0.4501	0.4934	0.1279	25.92
平均值		0.3622	0.5123	0.6813	0.5768	0.4534			
S		0.0564	0.0574	0.0615	0.0677	0.0708			
CV(%)		15.57	11.20	9.03	11.74	15.62			

压力和温度对木脂素得率的影响情况见表 5-13 和图 5-10。可以看出, 当压力水平在-0.5~0.5 之间、温度水平在-0.7~1 之间时, 木脂素得率超过 0.7%, 最高得率是在压力和温度都在 0 水平时取得的, 为 0.7615%; 压力水平在 1.2~1.414 之间、温度水平在-1.414~-1 之间时, 木脂素得率

低于 0.4%，在本实验条件范围内，最低得率是在压力水平和温度水平为均-1.414 时得到的，为 0.2997%。

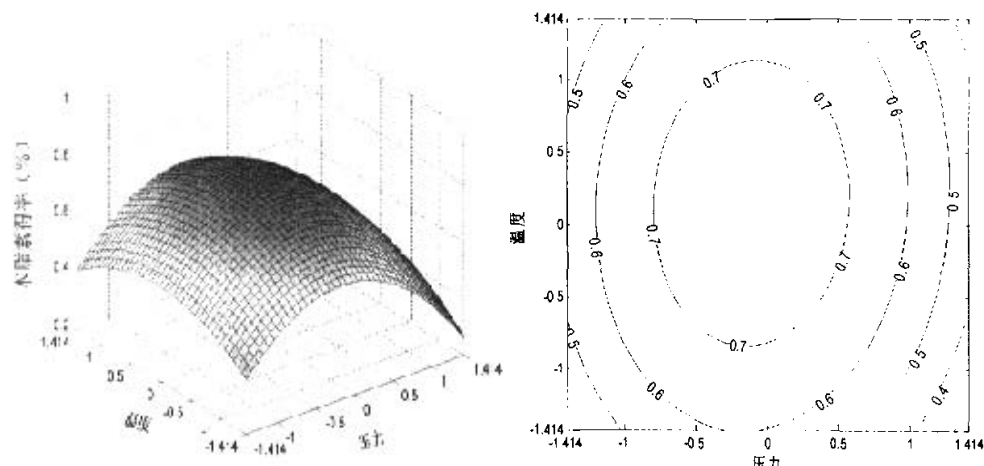


Fig. 5-10 Responsible curve and isolines of pressures and temperatures to recovery of lignans
图 5-10 压力和温度对木脂素得率的响应曲面和等值图

5.3 本章小结

溶剂法提取亚麻籽木脂素最佳工艺参数为：乙醇浓度 70%、提取温度 20℃、提取时间 24 h。

溶剂法提取木脂素的二次正交旋转回归方程为

$$\hat{y} = 5.848 + 0.560x_1 - 0.6168x_2 - 0.9018x_3 + 0.02627x_2x_3 - 0.004x_1^2 + 0.005x_3^2$$

影响溶剂法提取木脂素的主要影响因素为乙醇浓度、提取温度和提取时间，影响溶剂法木脂素得率的各因素的主次顺序依次为：提取时间、提取温度、乙醇浓度。

按照优化后的工艺参数进行木脂素提取，即乙醇浓度为 68.9%~82.1%，提取时间为 27~28h，提取温度为 38~40℃，则木脂素得率有 95%的可能高于 8%。

用统计寻优方法进行方案寻优，可得乙醇浓度为 70%、提取时间为 28 h、提取温度为 40℃ 时，木脂素得率最高为 9.25%。

采用超临界 CO₂ 萃取法和溶剂法提取亚麻籽木脂素，对两种提取方法的提取工艺进行了优化，得出了以下主要结论：

采用超临界 CO₂ 萃取装置进行亚麻籽木脂素提取，求得了本实验的最佳提取时间为 30 min，调节剂（乙醇）的最适添加量为 138 mL/100g 脱脂亚麻籽粉。

超临界 CO₂ 萃取法提取亚麻籽木脂素的二次正交旋转回归方程为

$$\hat{y} = -6.45922 + 0.15647x_1 + 0.15722x_2 - 0.00274x_1^2 - 0.00134x_2^2$$

超临界法提取亚麻籽木脂素的主要因素为压力和温度，影响溶剂法木脂素得率的各因素的主次顺序依次为：提取压力、提取温度。

第六章 亚麻籽有效成分分析及木脂素稳定化方法的提出

第二章中考察了 6 种加工法对亚麻籽的脱毒效果,并对影响各种加工方法的工艺参数进行了研究,找到了比较适宜的工艺参数。鉴于这些脱毒方法是在各种复杂的环境和条件下进行的,也就是说这些方法中采用了不同的温度、压力、溶剂种类和水分含量,因此,有必要对加工后的亚麻籽粉中的各种营养成分进行分析,以评价各种加工工艺对营养成分的影响程度。

第三章中研究了木脂素的提取工艺,考察了超临界二氧化碳萃取法和溶剂法中各种工艺参数对木脂素得率的影响,建立了回归模型,并在第四章中建立了平衡模型和动力学模型。但并没有对提取后的木脂素进行任何处理,也没有考察提取工艺对亚麻籽中其它营养成分的影响。因为木脂素极易从环境中吸潮变性,从而使其失去雌激素作用,因此,需要对提取的木脂素进行稳定化处理,以使之保持活性;同时,需要对木脂素提取工艺对亚麻籽营养成分的影响情况进行评估。

本章拟对脱毒和提取木脂素后的亚麻籽粉中的营养成分进行分析,考察脱毒工艺和木脂素提取工艺对营养成分的影响情况。从脱毒效果、木脂素得率、成分影响程度及加工方法的可行性和实用性等方面综合评价脱毒工艺和木脂素提取工艺,从而确定既满足工艺要求又切实可行,更能使营养成分免受损失的加工方法;同时,根据木脂素易吸潮变性的特点提出一种亚麻籽木脂素稳定化处理方法。

6.1 加工工艺对亚麻籽中营养成分的影响

6.1.1 溶剂法脱毒后亚麻籽粉中的成分评价

6.1.1.1 材料、方法及实验方案

实验材料与方法 同 2.2.1.1。

实验方案 采用烷醇—氨—水/正己烷溶剂系统脱毒时考虑系统的质量平衡及粗蛋白质、灰分和非蛋白氮在脱毒前后的变化情况;考察正己烷和甲醇-氨-水/正己烷脱毒后亚麻籽油中脂肪酸的构成;考察乙醇提取木脂素后亚麻籽粉中的氨基酸成分变化情况。

成分测定方法 氨基酸的测定方法见附录六。

6.1.1.2 亚麻籽粉中的成分评价

一、甲醇、乙醇、异丙醇溶剂系统的质量平衡

表 6-1 不同烷醇对亚麻籽两相溶剂提取过程的质量平衡^[36]

Table 6-1 The effect of different alkanols on the mass balance in the two-phase solvent-extraction process of flaxseed

烷醇	烷醇含水量 (%, v/v)	烷醇含氨量 (%, v/v)	产量(干基, %)			损失 (%)
			粉	油	胶	
甲醇	—	—	46.7	45.9	5.2	2.0
	—	10	47.6	46.6	4.8	1.0
	5	—	46.7	48.6	4.8	2.0
	5	10	46.4	47.1	5.7	0.9
乙醇	5	10	48.1	46.8	4.2	0.9
异丙醇	5	10	50.0	48.8	无分离相	1.2

表 6-1 显示了三种溶剂系统脱毒工艺的质量平衡。该系统是为了达到在提取亚麻油的同时进行脱毒的目的而设计的。采用该工艺脱毒后从亚麻籽粉中得到的油和粉的量分别为 46%~50%和

46%~49%，二者产量的大小在很大程度上取决于所使用的溶剂提取系统的差异。用纯正己烷提取后得到了 48.9% 的粉，49.2% 的油，总成分有 1.9% 的损失。通过比较可以看出，得到的亚麻籽粉（主要是蛋白质）和油的量有所差异，甲醇-氨-水/正己烷、乙醇-氨-水/正己烷两种溶剂系统脱毒后得到的亚麻籽粉分别减少了 5.1% 和 1.6%，而异丙醇-氨-水/正己烷系统则增加了 2.2%；对应的油产量分别减少了 4.3%、2.2% 和 0.8%。产生这些差异的原因和机理尚需研究，原因之一可能是由于极性物质移入烷醇相而产生的浓缩效果。

二、不同溶剂系统提取对亚麻籽粉中粗蛋白质、灰分和非蛋白氮的影响

表 6-2 不同溶剂系统脱毒后亚麻籽粉中粗蛋白质、灰分和非蛋白氮的含量^[36]

Table 6-2 The effect of solvent extraction on contents of crude protein, ash, and non-protein nitrogen of flaxseed meal

原亚麻籽及各溶剂系统	粗蛋白质 (%N×6.25)	灰分 (%)	非蛋白氮 (%)
原亚麻籽	46.2	6.01	11.7
正己烷	42.9	5.57	11.0
甲醇/正己烷	43.5	5.93	9.8
甲醇—水/正己烷	46.8	5.80	10.0
甲醇—氨/正己烷	46.0	6.02	10.3
甲醇—氨—水/正己烷	48.6	6.03	11.7
乙醇—氨—水/正己烷	46.3	5.97	11.8
异丙醇—氨—水/正己烷	46.0	5.62	9.5

表 6-2 显示，甲醇单成分对亚麻籽粉的蛋白质含量几乎没有什么影响。溶剂系统中加入氨或水可使蛋白质的含量增加，最大增加量是采用甲醇-氨-水系统获得的，为 5.2%；最大减少量是由甲醇/正己烷溶剂系统得到的，增量为 5.8%。溶剂提取后，蛋白质的增加首先是由于极性物质移入烷醇相而产生的浓缩效果。而亚麻籽粉中非蛋白氮的含量在本过程中变化不大。

三、正己烷和甲醇-氨-水/正己烷提取制备的亚麻籽油（FO）中脂肪酸（FA）的构成

表 6-3 正己烷和甲醇-氨-水/正己烷脱毒后亚麻籽油中脂肪酸的构成 (w/w, %) ^[36]

Table 6-3 FA composition (w/w, %) of FO prepared by hexane and methanol-ammonia water/hexane extraction

脂肪酸	正己烷提油后	甲醇—氨—水/正己烷脱毒后
C14:0	0.20	0.25
C16:0	5.05	4.83
C18:0	4.54	3.64
C20:0	0.33	0.33
C22:0	0.15	0.21
C16:1	0.10	0.13
C18:1	14.80	14.50
C18:2	17.50	17.10
C18:3n-3	55.60	54.40
C18:4n-3	0.17	0.58
C20:2	0.16	0.17
C20:3	0.01	0.09

从表 6-3 可以看出, 由正己烷和甲醇-氨-水/正己烷得到的亚麻籽油中的脂肪酸成分没有太大差别。二者之间的细微差别可能是由于甲醇-氨-水/正己烷溶剂系统溶出了亚麻籽粉中的磷脂的缘故^[35,36,37]。

四、乙醇提取木脂素后亚麻籽粉中的氨基酸成分变化情况

表 6-4 乙醇提取前后亚麻籽粉中氨基酸成分对照数据^a
Table 6-4 Amino composition in raw and ethanol-extracted flaxseed meal

氨基酸种类	原亚麻籽 (%)	乙醇提取后的 亚麻籽粉 (%)	折合成含全脂的 亚麻籽 (%) ^b	增加或减少量 (%)
天冬氨酸 Asp	2.82	3.20	2.67	-5.32
苏氨酸 Thr	1.05	1.24	1.03	-1.90
丝氨酸 Ser	1.34	1.58	1.32	-1.50
谷氨酸 Glu	6.39	7.38	6.15	-3.75
脯氨酸 Pro	0.94	1.11	0.93	-1.06
甘氨酸 Gly	1.68	1.96	1.63	-2.98
丙氨酸 Ala	1.30	1.52	1.27	-2.31
胱氨酸 Cys	0.56	0.63	0.53	-5.36
缬氨酸 Val	1.43	1.72	1.43	0
蛋氨酸 Met	0.52	0.62	0.52	0
异亮氨酸 Ile	1.26	1.46	1.22	-3.17
亮氨酸 Leu	1.78	2.08	1.73	-2.81
酪氨酸 Tyr	0.74	0.86	0.72	-2.70
苯丙氨酸 Phe	1.39	1.62	1.35	-2.88
赖氨酸 Lys	1.24	1.43	1.19	-4.03
组氨酸 His	0.62	0.72	0.60	-3.23
精氨酸 Arg	3.00	3.40	2.83	-5.67
色氨酸 Trp	0.74	0.77	0.64	-13.51
合计	28.80	33.3	27.75	-3.65

a: 乙醇浓度为 70%, 乙醇提取前亚麻籽粉用石油醚脱脂 22 h, 在 40℃ 下过夜真空干燥。

b: 亚麻籽中油脂得率为 20%。折合后的亚麻籽中氨基酸含量 = 乙醇提取后亚麻籽粉中氨基酸含量/1.2

可以看出, 在提取木脂素以后亚麻籽粉中各种氨基酸的含量均有所减少, 其中减幅最大的为色氨酸 (13.51%), 其次为精氨酸和胱氨酸, 分别达到 5.67% 和 5.36%; 缬氨酸和蛋氨酸的含量没有变化; 对人体最重要的赖氨酸的减幅为 4.03%; 氨基酸总量减少了 3.65%。

综上所述, 由烷醇-氨-水/正己烷等溶剂系统进行脱毒后, 亚麻籽粉中的蛋白质的含量没有明显变化, 最大增加量是采用甲醇-氨-水系统获得的, 为 13.2%; 最小增加量是由甲醇/正己烷溶剂系统得到的, 增加量为 1.4%。不饱和脂肪酸的含量几乎没有变化。也就是说, 溶剂法浸提后, 既去除了对亚麻籽中的生氰糖苷, 又没有改变主要营养成分的含量, 为亚麻籽在食品和饲料中的应用提供了可能性。

从乙醇提取木脂素后亚麻籽中的氨基酸的变化情况来看, 乙醇提取木脂素不仅能满足提取工艺的要求, 还能使亚麻籽中的氨基酸得到保护, 各种成分的氨基酸含量均没有明显变化。

6.1.2 水煮法脱毒后亚麻籽粉中的成分评价

6.1.2.1 材料、方法及实验方案

实验材料与方法 同 2.2.2.1。

实验方案 考察水煮前后亚麻籽粉中氨基酸成分变化情况。

成分测定方法 氨基酸的测定方法见附录六。

水煮法的脱毒步骤是：脱脂亚麻籽粉加到沸水中，粉与水的比例为 1:5 (w/w)。在沸腾状态下连续煮 15 min。当浆状物冷却到 50℃ 时，再加入 15 倍于亚麻籽重量的水，使粉与水的总比例达到 1:20。浆液在 12000 r/min 下离心分离，得到的浆体在 40℃ 下真空干燥，然后过筛。这种脱毒方法可以达到令人满意的脱毒效果。此前有人认为该法要经过高温处理，所以其中的蛋白质和它的热敏性营养成分的质量会受到影响，从而也会影响到所得亚麻籽粉的质量。但研究表明掌握好关键的两个因素（加热时间和料液比）同样会得到高质量的富含蛋白质的亚麻籽粉^[31,33]。

6.1.2.2 水煮前后亚麻籽粉中氨基酸成分评价

表 6-5 水煮前后亚麻籽粉中氨基酸成分对照数据^a
Table 6-6 Amino composition in raw and water-boiled flaxseed meal

氨基酸	原亚麻籽		水煮亚麻籽		增加或减少量 (%)
	mol %	g/16 g 氮	mol %	g/16 g	
天冬氨酸 (Asp)	9.4	11.2	9.7	9.9	+3.2
苏氨酸 (Thr)	4.3	3.9	4.6	4.2	+7.0
丝氨酸 (Ser)	6.4	5.1	6.6	4.9	+3.1
谷氨酸 (Glu)	18.0	19.8	16.7	19.5	-7.2
脯氨酸 (Pro)	4.9	4.6	4.8	4.3	-2.0
甘氨酸 (Gly)	11.5	4.8	10.7	5.5	-7.0
丙氨酸 (Ala)	6.9	4.3	7.1	4.7	+2.9
缬氨酸 (Val)	5.9	5.6	6.4	5.7	+8.5
半胱氨酸 (Cys)	0.9	1.4	0.7	1.4	-22.2
蛋氨酸 (Met)	1.3	1.7	1.8	1.9	+38.5
异亮氨酸 (He)	4.4	4.6	4.6	4.7	+4.5
亮氨酸 (Leu)	6.3	5.8	6.5	6.7	+3.2
酪氨酸 (Tyr)	1.9	3.3	2.3	3.4	+21.0
苯丙氨酸 (Phe)	4.0	5.9	4.0	5.2	0
赖氨酸 (Lys)	3.8	4.1	4.0	4.5	+5.3
组氨酸 (His)	1.9	2.5	1.9	2.3	0
精氨酸 (Arg)	8.3	11.5	7.7	10.9	-7.2
合计		100.0		99.7	-0.3

a: 本表数据源自参考文献 31。

从表 6-6 中可以看出，两种物料中的蛋白质含量相差不大。水煮后的亚麻籽粉中粗纤维的含量增加比较明显，碳水化合物的含量则减少较明显，这可能是亚麻籽粉中可溶性成分被浸出的结果。水煮后粗脂肪有所减少的原因是在热加工中蛋白质和脂质之间的相互作用形成了不可提取的复合物。同溶剂法相比，水煮前后亚麻籽中的成分含量变化较大，水煮脱毒后的亚麻籽中粗蛋白

的含量增加了 3.8%，粗纤维含量增加了 47%，碳水化合物减少了 29%。粗脂肪减少了 53%。

水煮前后亚麻籽粉中氨基酸成分对照数据见表 6-7。不难看出，两种成分中的氨基酸含量相差均不太大。冬氨酸、丝氨酸、苏氨酸、丙氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸等氨基酸的含量在水煮脱毒后的增加量在 2.9%~7.0%之间；谷氨酸、脯氨酸、甘氨酸、精氨酸等氨基酸的减少量在 2.0%~7.2%之间。变化幅度较大的有蛋氨酸、酪氨酸和半胱氨酸，前两者在水煮后分别增加了 38.5%和 21.0%，半胱氨酸减少了 22.2%。苯丙氨酸和组氨酸的含量在脱毒前后没有变化，赖氨酸的含量在脱毒后增加了 5.3%。

6.1.3 烘烤法脱毒后亚麻籽粉中的成分评价

6.1.3.1 材料、方法及实验方案

实验材料与方法 同 2.2.3.1。

实验方案 考察烘烤前后亚麻籽中氨基酸、粗蛋白和粗脂肪的变化情况。

成分测定方法 粗蛋白、粗脂肪及氨基酸的测定方法见附录四、五、六。

6.1.3.2 烘烤前后亚麻籽中氨基酸成分评价

表 6-8 烘烤前后亚麻籽中氨基酸成分对照数据^a

Table 6-8 Amino composition in raw and roasted flaxseed meal

氨基酸种类	原亚麻籽 (%)	烘烤后的亚麻籽 (%)	增加或减少量 (%)
天冬氨酸 (Asp)	2.82	2.88	+2.13
苏氨酸 (Thr)	1.05	1.08	+2.86
丝氨酸 (Ser)	1.34	1.36	+1.49
谷氨酸 (Glu)	6.39	6.49	+1.56
脯氨酸 (Pro)	0.94	0.98	+4.26
甘氨酸 (Gly)	1.68	1.72	+2.38
丙氨酸 (Ala)	1.30	1.32	+1.54
胱氨酸 (Cys)	0.56	0.50	-10.71
缬氨酸 (Val)	1.43	1.46	+2.10
蛋氨酸 (Met)	0.52	0.50	-3.85
异亮氨酸 (He)	1.26	1.28	+1.59
亮氨酸 (Leu)	1.78	1.80	+1.12
酪氨酸 (Tyr)	0.74	0.74	0
苯丙氨酸 (Phe)	1.39	1.42	+2.16
赖氨酸 (Lys)	1.24	1.26	+1.61
组氨酸 (His)	0.62	0.64	+3.23
精氨酸 (Arg)	3.00	3.02	+0.67
色氨酸 (Trp)	0.74	0.82	+10.81
合计	28.80	29.27	+1.63

a: 亚麻籽烘烤温度为 100℃，烘烤时间为 30 min

表 6-8 说明，烘烤后增加幅度最大的氨基酸成分是色氨酸，增幅为 10.81%；减少幅度最大的

是胱氨酸，减幅为 10.71%；酪氨酸在烘烤前后没有变化。最重要的赖氨酸在烘烤后增加了 1.61%，全部氨基酸合计增加了 1.63%。

表 6-9 显示，烘烤法脱毒后亚麻籽中的蛋白质含量变化很小，并且基本不随温度变化而变化。烘烤温度为 40℃，烘烤时间为 50 min 时蛋白质的减小幅度最大，为 4.51%；烘烤温度为 100℃，烘烤时间为 10 min 时蛋白质的增加量最大，为 1.86%。由此可知，烘烤法脱毒工艺对亚麻籽中的蛋白质成分影响不大。烘烤温度为 40℃、60℃、80℃、100℃和 120℃时所得亚麻籽中的粗蛋白的平均值分别为 44.37%、45.27%、45.27%、46.14%、43.85%。同原亚麻籽中的粗蛋白含量相比分别减少了 3.90%、1.94%、1.96%、0.07%、5.03%。

表 6-9 烘烤前后亚麻籽中粗蛋白含量变化情况

Table 6-9 Proximate composition of crude protein in raw and roasted flaxseed meal

原亚麻籽 粗蛋白 (%)	烘烤条件		烘烤后亚麻籽 粗蛋白 (%)	增加或减少量 (%)
	烘烤温度 (℃)	烘烤时间 (min)		
46.17	40	10	44.94	-2.66
		20	44.23	-4.20
		30	44.28	-4.09
		40	44.30	-4.05
		50	44.09	-4.51
	60	10	44.22	-4.22
		20	45.53	-1.39
		30	45.68	-1.06
		40	45.85	-0.69
		50	45.09	-2.34
	80	10	45.59	-1.26
		20	44.85	-2.86
		30	45.24	-2.01
		40	46.50	+0.71
		50	44.15	-4.38
	100	10	47.03	+1.86
		20	45.63	-1.17
		30	45.80	-0.8
		40	46.36	+0.41
		50	45.87	-0.65
	120	10	44.15	-4.38
		20	44.82	-2.92
		30	45.15	-2.21
		40	44.81	-2.95
		50	40.30	-12.71

表 6-10 烘烤前后亚麻籽中粗脂肪含量变化情况
Table 6-10 Proximate composition of crude fat in raw and roasted flaxseed meal

原亚麻籽 粗脂肪 (%)	烘烤条件 烘烤温度 (°C)	烘烤时间 (min)	烘烤后亚麻籽 粗脂肪 (%)	增加或减少量 (%)
32.26	40	10	30.97	-4.00
		20	28.92	-10.35
		30	30.35	-5.92
		40	30.49	-5.49
		50	29.25	-9.33
	60	10	27.88	-13.58
		20	29.21	-9.45
		30	30.58	-5.21
		40	30.36	-5.89
		50	29.78	-7.69
	80	10	29.81	-7.59
		20	31.53	-2.26
		30	31.69	-1.77
		40	31.82	-1.36
		50	32.06	-0.62
	100	10	30.90	-4.22
		20	30.41	-5.73
		30	31.86	-1.24
		40	31.99	-0.84
		50	33.32	+3.29
	120	10	32.20	-0.19
		20	31.72	-1.67
		30	33.39	+3.50
		40	32.32	+0.19
		50	32.83	+1.77

表 6-10 显示,在烘烤前后亚麻籽中的粗脂肪含量有较明显变化,最大增加量是在烘烤温度为 120℃、烘烤时间为 30 min 时产生的,增幅为 3.50%;最大减少量是在烘烤温度为 60℃、烘烤时间为 10 min 时产生的,降幅为 13.58%。

从烘烤后的粗脂肪含量可以看出,随着烘烤温度的升高,烘烤后的亚麻籽中的粗脂肪含量也越来越高。烘烤温度为 40℃、60℃、80℃、100℃、120℃时所得亚麻籽中的粗脂肪的平均值分别为 30.00%、29.56%、31.38%、31.70%、32.49%。

6.1.4 微波加热法脱毒后亚麻籽粉中的成分评价

6.1.4.1 材料、方法及实验方案

实验材料与方法 同 2.2.3.1。

实验方案 考察烘烤前后亚麻籽粉中氨基酸、粗蛋白和粗脂肪的变化情况。

成分测定方法 粗蛋白、粗脂肪及氨基酸的测定方法见附录四、五、六。

6.1.3.2 微波加热前后亚麻籽粉中氨基酸成分评价

微波加热法对蛋白质含量的影响程度与烘箱烘烤法基本相似,在微波输出功率为 480 W,加热时间为 1min 时蛋白质含量略有增加,在其它输出功率和时间下蛋白质含量均有小幅减少。

表 6-11 微波加热前后亚麻籽中蛋白质含量变化情况

Table 6-11 Proximate composition of protein in raw and microwave roasted flaxseed meal

原亚麻籽 粗蛋白 (%)	微波加热条件		加热后亚麻籽 粗蛋白 (%)	增加或减少量 (%)
微波输出功率 (W)	加热时间 (min)			
	160	1	45.26	-1.97
	320	1	45.86	-0.67
		0.5	46.23	+0.13
		1.0	46.91	+1.60
46.17	480	1.5	45.13	-2.25
		2.0	45.26	-1.97
		2.5	45.12	-2.27
	640	1	45.00	-2.53
	800	1	45.19	-2.12

表 6-12 微波加热前后亚麻籽粉中氨基酸成分对照数据^a

Table 6-12 Amino composition in raw and microwave roasted flaxseed meal

氨基酸种类	原亚麻籽 (%)	微波加热后的亚麻籽 (%)	增加或减少量 (%)
天冬氨酸 (Asp)	2.82	2.90	+2.84
苏氨酸 (Thr)	1.05	1.10	+4.76
丝氨酸 (Ser)	1.34	1.38	+2.99
谷氨酸 (Glu)	6.39	6.57	+2.82
脯氨酸 (Pro)	0.94	0.99	+5.32
甘氨酸 (Gly)	1.68	1.72	+2.38
丙氨酸 (Ala)	1.30	1.35	+3.85
胱氨酸 (Cys)	0.56	0.50	-10.71
缬氨酸 (Val)	1.43	1.52	+6.29
蛋氨酸 (Met)	0.52	0.53	+1.92
异亮氨酸 (Ile)	1.26	1.31	+3.97
亮氨酸 (Leu)	1.78	1.85	+3.93
酪氨酸 (Tyr)	0.74	0.76	+2.70
苯丙氨酸 (Phe)	1.39	1.45	+4.32
赖氨酸 (Lys)	1.24	1.20	-3.23
组氨酸 (His)	0.62	0.62	0
精氨酸 (Arg)	3.00	3.05	+1.67
色氨酸 (Trp)	0.74	0.77	+4.05
合计	28.80	29.57	+2.67

a: 微波输出功率 480 W, 加热时间为 2.5 min

除胱氨酸和赖氨酸在亚麻籽经微波烘烤后含量降低 (降幅分别为 10.71% 和 3.23%) 外, 其它组分的氨基酸的含量都有增加 (组氨酸含量在微波加工前后没有变化)。增幅最大者为苏氨酸, 达到 4.76%。氨基酸总量增幅为 2.67%。

虽然氨基酸总量在微波加工后增加了 2.67%, 但对人体和动物最重要的赖氨酸 (身体能最佳

发育所必需的) 却减少了 3.23%。因此, 在评价和选择亚麻籽加工脱毒方法时应考虑到这一点。

表 6-13 微波加热前后亚麻籽中粗脂肪含量变化情况

Table 6-13 Proximate composition of crude fats in raw and microwave roasted flaxseed meal

原亚麻籽 粗脂肪 (%)	微波烘烤条件		烘烤后亚麻籽 粗脂肪 (%)	增加或减少量 (%)
	微波输出功率 (W)	烘烤时间 (min)		
32.26	160	1	31.11	-3.56
	320	1	31.11	-3.56
		0.5	29.15	-9.64
		1.0	30.77	-4.62
	480	1.5	33.08	+2.54
		2.0	33.91	+5.11
		2.5	33.58	+4.09
	640	1	31.96	-0.93
	800	1	32.02	-0.74

对于微波加热法而言, 粗脂肪的最大增加量是在输出功率为 480 W、烘烤时间为 2.0 min 时产生的, 增幅为 5.11%; 最大减少量是在输出功率为 480 W、烘烤时间为 0.5 min 时产生的, 降幅为 9.64%。

6.1.5 超临界二氧化碳萃取后亚麻籽粉中的成分评价

6.1.5.1 材料、方法及实验方案

实验材料与方法 同 2.2.6.1。

实验方案 考察超临界 CO₂ 萃取前后亚麻籽粉中粗蛋白和氨基酸的变化情况。

成分测定方法 粗蛋白和氨基酸的测定方法见附录四和附录六。

6.1.5.2 超临界 CO₂ 萃取前后亚麻籽粉中蛋白质和氨基酸成分评价

超临界 CO₂ 萃取前后亚麻籽粉中粗蛋白的变化情况见表 6-14。

表 6-14 超临界二氧化碳萃取后脱脂亚麻籽中粗蛋白含量变化情况

Table 6-14 Proximate composition of crude protein in flaxseed meal processed with SC-CO₂

原亚麻籽 粗蛋白 (%)	超临界萃取条件		萃取后亚麻籽 粗蛋白 (%)	增加或减少量 (%)
	压力 (MPa)	温度 (°C)		
46.17	30	40	56.70	+22.81
		50	57.77	+25.12
		60	57.25	+24.00
		70	57.73	+25.05
		80	54.85	+18.80
	20		54.13	+17.24
	22		56.69	+22.79
	28	60	57.76	+25.10
	30		57.25	+24.00
	36		57.43	+24.39

注: 所用夹带剂为 70% 的乙醇, 添加量 138 mL/100 g 脱脂亚麻籽粉; 压力 30 MPa; 温度 60°C; 萃取时间为 30 min。

从表 6-14 可以看出, 同前述的几种方法相比, 在超临界条件下, 亚麻籽中的蛋白质成分有显

著增加,最大增幅为 25.12%。这是微波法最大幅度的 8 倍多,烘烤法的 9 倍左右。超高压法能显著增加蛋白质含量的确切原因或机理尚不清楚,但已经知道的最主要的原因是超临界萃取时使亚麻籽粉中的油脂最大限度地浸出,从而使萃取后的亚麻籽粉中的蛋白质含量相对提高;另一种可能的原因是在有调节剂存在且在超高压情况下使物料中的极性物质大量溶出。

超临界二氧化碳萃取后亚麻籽中氨基酸成分变化情况见表 6-15 和表 6-16。

表 6-15 和 6-16 表明,超临界二氧化碳萃取法提取亚麻籽木脂素以后,亚麻籽中的氨基酸成分变化很小(但用乙醇作夹带剂时变化较大,色氨酸增加了 36.26%)。在相同的实验条件下,用乙醇作为夹带剂总氨基酸的含量的增加了 5.53%,用四氢呋喃作为夹带剂总氨基酸的含量减少了 0.87%。前者诸成分中增幅最大的是色氨酸(36.26%),减幅最大的是胱氨酸,为 7.74%,赖氨酸增加了 4.48%;后者中增幅最大是脯氨酸,为 5.50%,减幅最大者是胱氨酸,为 4.76%,赖氨酸减少了 1.88%。

表 6-15 超临界二氧化碳萃取前后亚麻籽粉中氨基酸成分对照数据(含乙醇作为调节剂)^a

Table 6-15 Amino composition in raw and SC-CO₂ extracted flaxseed meal (modified with ethanol)

氨基酸种类	原亚麻籽 (%)	超临界萃取后的 亚麻籽粉(%)	折合成含全脂的 亚麻籽(%) ^b	增加或减少量 (%)
天冬氨酸 (Asp)	2.82	3.54	2.95	+4.61
苏氨酸 (Thr)	1.05	1.34	1.17	+6.35
丝氨酸 (Ser)	1.34	1.70	1.42	+5.97
谷氨酸 (Glu)	6.39	8.05	6.71	+4.98
脯氨酸 (Pro)	0.94	1.26	1.05	+11.70
甘氨酸 (Gly)	1.68	2.12	1.77	+5.16
丙氨酸 (Ala)	1.30	1.65	1.38	+5.77
胱氨酸 (Cys)	0.56	0.62	0.52	-7.74
缬氨酸 (Val)	1.43	1.80	1.5	+4.90
蛋氨酸 (Met)	0.52	0.62	0.52	0
异亮氨酸 (Ile)	1.26	1.56	1.30	+3.17
亮氨酸 (Leu)	1.78	2.28	1.90	+6.74
酪氨酸 (Tyr)	0.74	0.92	7.67	+2.67
苯丙氨酸 (Phe)	1.39	1.72	1.43	+3.12
赖氨酸 (Lys)	1.24	1.56	1.30	+4.84
组氨酸 (His)	0.62	0.78	0.65	+4.84
精氨酸 (Arg)	3.00	3.74	3.12	+3.89
色氨酸 (Trp)	0.74	1.21	1.01	+36.26
合计	28.80	36.47	30.39	+5.53

a: 乙醇浓度 70%, 添加量 138 ml/100 g 脱脂亚麻籽粉; 压力 30 MPa; 温度 60℃; 时间 30 min

b: 亚麻籽中油脂得率为 20%。折合后的亚麻籽中氨基酸含量=乙醇提取后亚麻籽粉中氨基酸含量/1.2

表 6-16 超临界二氧化碳萃取前后亚麻籽粉中氨基酸成分对照数据(含四氢呋喃作为调节剂)^a

Table 6-16 Amino composition in raw and SC-CO₂ extracted flaxseed meal (modified with tetrahydrofuran)

氨基酸种类	原亚麻籽 (%)	超临界萃取后的 亚麻籽粉 (%)	折合成含全脂的 亚麻籽 (%) ^b	增加或减少量 (%)
天冬氨酸 (Asp)	2.82	3.34	2.78	-1.30
苏氨酸 (Thr)	1.05	1.26	1.05	0
丝氨酸 (Ser)	1.34	1.60	1.33	-0.50
谷氨酸 (Glu)	6.39	7.58	6.32	-1.10
脯氨酸 (Pro)	0.94	1.19	0.99	+5.50
甘氨酸 (Gly)	1.68	2.02	1.68	0
丙氨酸 (Ala)	1.30	1.54	1.28	-1.28
胱氨酸 (Cys)	0.56	0.64	0.53	-4.76
缬氨酸 (Val)	1.43	1.69	1.41	-1.52
蛋氨酸 (Met)	0.52	0.64	0.53	+1.92
异亮氨酸 (He)	1.26	1.46	1.22	-3.17
亮氨酸 (Leu)	1.78	2.14	1.78	0
酪氨酸 (Tyr)	0.74	0.89	0.74	0
苯丙氨酸 (Phe)	1.39	1.62	1.35	-2.88
赖氨酸 (Lys)	1.24	1.46	1.22	-1.88
组氨酸 (His)	0.62	0.74	0.62	0
精氨酸 (Arg)	3.00	3.55	2.96	-1.39
色氨酸 (Trp)	0.74	0.90	0.75	+1.35
合计	28.80	34.26	28.55	-0.87

a: 四氢呋喃浓度 70%，添加量 138 mL/100 g 脱脂亚麻籽粉；压力 30 MPa；温度 60℃；时间 30 min

b: 亚麻籽中油脂得率为 20%。折合后的亚麻籽中氨基酸含量 = 乙醇提取后亚麻籽粉中氨基酸含量/1.2

6.2 亚麻籽木脂素稳定化方法

前面已经提及，植物雌激素是来自植物的天然化合物。这些化合物在结构上与哺乳动物雌激素相似，并且对哺乳动物有相似的作用。木脂素是植物雌激素的一种。在亚麻籽中，木脂素构成了植物雌激素的主体。木脂素在结构上与人体类固醇激素相似。在哺乳动物体内，木脂素既具有雌激素作用，又具有抗雌激素作用，而且这些化合物可以与特定的目标组织中的受体进行选择性的键合。另外，木脂素具有预防或处理癌症、动脉粥样化、狼疮肾炎和糖尿病的作用。木脂素的一个重要作用是可以用作抗氧化剂。

最初的关于植物雌激素化合物的报道指出植物雌激素是用甲醇和甲醇钡水解得到的，这些化合物水解后结构比较简单，其中之一是开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷 (SDG)。

20 世纪 70 年代，当在雌性研究对象的经期的尿样中发现二元酚化合物时，SDG 的哺乳动物活性首先引起了人们的兴趣。一些研究表明，患有乳腺癌的雌性研究对象的尿样中的 SDG 含量低于正常雌性研究对象^[81]。

研究表明，食用含有木脂素的食物对人体健康非常有益^[66]。植物雌激素在食物中的浓度极

低,因此,想要从食物中获取足够的木脂素从而得到这些益处是非常困难或不可能的,想要提取足够纯的稳定的木脂素用于营养补充和医疗之目的还做不到。相比之下,亚麻籽中木脂素的含量较高,因而许多研究人员把注意力集中到亚麻籽木脂素提取方面来。

一份研究报告提出了用甲醇/二氧杂环乙烷、甲醇、乙醇/二氧杂环乙烷、乙醇等溶剂从亚麻籽中提取、水解木脂素的方法^[82]。结果表明,乙醇/二氧杂环乙烷的提取效率最高(3.2 mgSDG/g 亚麻籽)。然而,二氧杂环乙烷是剧毒的,从安全性和溶剂残留的角度来讲,使用二氧杂环乙烷作为溶剂存在一定问题。

美国专利(专利号为 No. 5,705,618)中提出了一种从亚麻籽中提取木脂素的方法^[83]。该方法需要昂贵的设备和冗长的纯化步骤,而且按照该专利中所提出的方法得到的几种植物雌激素要么容易降解,要么失去雌激素作用,而专利中又没有提出如何使这些极易吸潮而丧失稳定性的木脂素在分离和纯化后如何进行稳定化处理。

尽管同其它的植物相比亚麻籽中的木脂素含量相对较高,但它的浓度却是很低(1%~2%),为此,需要冗长的提取时间和昂贵的提取设备,而且,在提取初期所用的溶剂量很大。其结果是,需要大量的时间、溶剂和设备才能得到少量的理想产品,而且容易造成溶剂残留。

众所周知,中草药中的提取物都含有几种化合物,而不是某种单一的化合物。美国专利 No. 5,705,618 中提出的离子交换和反相树脂法去除了几种重要的化合物^[73],这些化合物包括苯丙烯酸(肉桂酸($C_6H_5CH_2COOH$))糖苷、氨基酸、肽和白花丹素戊二酸(hydroxy methyl glutaric acid)。

在所查阅的文献中,没有人提及木脂素的稳定化方法。干燥后的木脂素暴露于空气中极易吸潮而形成胶状物质,这种含水物质能促进细菌繁殖。吸潮后,由于细菌的作用,使得木脂素极难处理而失去雌激素作用。

综上所述,需要找到一种能够防止亚麻籽木脂素吸潮并能防止微生物污染的简单、便捷的提取方法,尤其需要找到一种适合于 SDG 及其它与木脂素相关的化合物的经济、可行的提取和稳定化方法。

本节的目的是介绍一种简便易行的木脂素提取方法和稳定化方法。

6.2.1 亚麻籽木脂素稳定化方法概述

本方法适用于亚麻籽中 SDG 及苯丙烯酸糖苷和白花丹素戊二酸的提取和稳定化处理。提取物中还可能包括其它的有益成分,如氨基酸、肽、单糖及其它盐分。

按照固液比为 6~10 (w/v) 的比例将脱脂亚麻籽粉与乙醇水溶液混合,比较适宜的提取时间为 12~36 h,温度为室温。

提取后,复杂形式的植物雌激素溶解于乙醇水溶液中,经过滤后固液分离。再经一系列的过滤后,去除溶液中的残留颗粒,得到黄色溶液。

黄色溶液在 60℃ 下减压蒸发去除乙醇,得到含有木脂素的水溶液。

含有木脂素等成分的溶液经碱水解后得到简单形式的木脂素。水解时间为 1~2 h, pH=12~13, 温度为 60℃。水解后在溶液中加入适量的酸,使 pH 值调整至 7~8,得到黄褐色溶液。黄褐色溶液经冻干后得到黄色晶体粉末。

按上述方法得到的晶体粉末在自然状态下极易吸潮,很容易从大气中吸收水分。因为木脂素的这一特性,使得它很难在储存过程中不吸收水分,因而使得到的木脂素变得不稳定,很难用于

食品或药品的配方之中。为了防止吸收变潮，在晶体粉末中加入植物油之类的稳定剂。稳定剂的加入量为粉末重量的 20%~25%。

为了防止稳定剂氧化降解失去对木脂素的稳定作用，在粉末中再加入外生抗氧化剂，以使木脂素得到进一步稳定处理。外生抗氧化剂包括 α -硫辛酸、维生素 E、生育三烯酚类、类胡萝卜素等。

6.2.2 木脂素稳定化方法的特点

1. 所使用的步骤和设备简单；
2. 提取的产品中除含有 SDG 以外，还含有其它的木脂素和有益化合物，如苯丙烯酸（肉桂酸）糖苷、氨基酸、肽和白花丹素戊二酸等；
3. 可以防止得到的产品吸潮变性，也可以免受细菌污染。

6.2.3 木脂素稳定化方法的具体实验步骤

一. 实验仪器和试剂

仪器设备

主要仪器和设备：真空恒温干燥箱、恒温振荡水浴锅、旋转蒸发器、中空纤维超滤装置、酸度计、高速离心机、咖啡磨、冻干机、冷藏柜、千分之一电子天平（型号同前）。

主要试剂：乙醇、氢氧化钠、盐酸、植物油、维生素 E。

二. 试验材料

亚麻籽产于黑龙江省兰西县，品种为内亚 3 号，2003 年 6 月购入，经筛选去杂后用咖啡磨磨成粉，再经石油醚或正己烷脱脂后用真空恒温干燥箱过夜干燥。

三. 实验步骤

1. 脱脂亚麻籽粉在室温下（20℃）与 70%（v/v）的水乙醇在密闭容器中连续混合 24 h；
2. 悬浮液用真空过滤器去除亚麻籽粉；
3. 所得溶液用中空纤维超滤装置进行澄清；
4. 溶液转移到蒸发器中加热到 60℃，蒸发掉乙醇，得到水溶液；
5. 得到的水溶液用氢氧化钠调制至 pH=12~13，在 60℃下水解 2 h；
6. 加入 HCl 使溶液调制至 pH=7~8；
7. 水溶液冻干成粉；
8. 按粉:油=20:1 的比例加入植物油，得到粉油混合物；
9. 混合物再按维生素 E:植物油=1:10 的比例加入维生素 E；
10. 混合物用磨粉机磨成粉，置于冷藏柜中保藏（4℃以下）。

6.2.4 结果与分析

从以上对脱毒后的亚麻籽及提取木脂素后的亚麻籽的成分分析结果来看，脱毒方法和加工方法不同，亚麻籽中营养成分的变化也不同。在本章分析的脱毒方法中，水煮法、烘烤法、微波加工法是对整粒亚麻籽进行脱毒的。对于这 3 种方法，从脱毒效果方面来看，脱毒效果最好的是微波加工法，其次是烘烤法，最后是水煮法；从营养成分的保留情况来看，水煮法使蛋白质含量增

加了 3.8%，而烘烤法和微波加工法分别减少了 0.8% 和 2.0%，因而，从对蛋白质含量的影响的角度来讲应当首选水煮法进行脱毒；微波加工法使总氨基酸增加了 2.67%，烘烤法增加了 1.63%，而水煮法则减少了 0.30%，因此，若以总氨基酸含量追求目标则应当选用微波加工法；水煮法使赖氨酸的含量增加了 5.30%，烘烤法增加了 1.61%，微波加工法减少了 3.23%，因而，如果想最大程度地保留赖氨酸，则应选用水煮法；微波加工法使粗脂肪含量增加了 5.11%，烘烤法减少了 1.24%，而水煮法减少了 53.13%，因此，若从保留粗脂肪的角度来看应当选用微波加工法，而绝对不能选用水煮法。

对于溶剂法脱毒，其原料采用的是亚麻籽粉，而且本实验是在提油的同时进行脱毒，因此无法同上述 3 种脱毒方法进行比较，可根据工艺条件和原料情况确定是否选用。

对于溶剂提取法和超临界二氧化碳萃取法，从木脂素得率的角度来看，溶剂法的得率远远高于超临界二氧化碳萃取法。而对于总氨基酸含量和赖氨酸含量而言，用 70% 的乙醇作为调节剂进行超临界二氧化碳萃取时，二者的含量分别增加了 26.63% 和 25.81%，乙醇提取法分别增加了 15.63% 和 15.32%。因此，对于此二法的选用应当根据具体情况来判别。

对于超临界二氧化碳萃取法而言，本实验采用两种试剂作为调节剂。结果显示，乙醇作为调节剂时木脂素的得率高于四氢呋喃作为调节剂时的得率，而且，乙醇作为调节剂时亚麻籽粉中总氨基酸和赖氨酸的含量（分别为 26.63% 和 25.81%）高于用四氢呋喃作为调节剂时二者的含量（分别为 18.96% 和 17.74%），因此，从这两方面来看，选用乙醇作为调节剂是合理的。

从表 2-20 的结果可以看出，微波加热烘烤法的脱毒效果最好，在实验条件下去除了亚麻籽中 95% 以上的生氰糖苷；其次是蒸煮法，生氰糖苷的去除率为 94.56%。脱毒效果最差的是超高压法，其去除率仅为 38.44%。从脱毒效果来看，6 种方法的排列顺序为：微波加热烘烤法 > 蒸煮法 > 烘箱烘烤法 > 溶剂法（3 次）> 水煮法 > 超高压。

由此可见，在选择加工方法时应当审慎考虑，既要考虑方法本身的脱毒效率，又要顾及工艺对亚麻籽中营养成分的破坏情况，更要考虑方法的方便性和实用性，不可一味地追求单一目标而置其它因素和效果于不顾。

木脂素稳定化方法尚处于探索阶段，并且，因为没有找到合适的预处理方法，还不能对稳定化效果进行检验和评估。此部分内容需在将来的工作中进一步研究。

6.3 本章小结

本章研究了脱毒工艺和木脂素提取工艺对亚麻籽中营养成分的影响情况，并提出了亚麻籽木脂素的稳定化方法。

可以看出，加工方法不同，成分的变化情况也不同。

对于溶剂法而言，由烷醇-氨-水/正己烷等溶剂系统进行脱毒后，亚麻籽粉中的蛋白质的产量没有明显变化，最大增加量是采用甲醇-氨-水系统获得的，为 13.2%；最小增加量是由甲醇/正己烷溶剂系统得到的，增加量为 1.4%。不饱和脂肪酸的含量几乎没有变化。也就是说，溶剂法浸提后，既去除了亚麻籽中的生氰糖苷，又没有改变主要营养成分的含量；从乙醇提取木脂素的得率及提取后亚麻籽中的氨基酸的变化情况来看，乙醇提取木脂素不仅能满足提取工艺的要求，还能使亚麻籽中的氨基酸得到保护，各种氨基酸成分含量均没有明显变化。

水煮加工后, 亚麻籽粉中粗纤维的含量增加比较明显, 碳水化合物的含量则减少较明显, 这可能是亚麻籽粉中可溶性成分被浸出的结果。水煮后粗脂肪有所减少的原因是在热加工中蛋白质和脂质之间的相互作用形成了不可提取的复合物。同溶剂法相比, 水煮前后亚麻籽中的成分含量变化较大, 水煮脱毒后的亚麻籽中粗蛋白的含量增加了 3.8%, 粗纤维含量增加了 47%, 碳水化合物减少了 29%, 粗脂肪减少了 53%。水煮前后两种成分中的氨基酸含量相差均不太大。冬氨酸、丝氨酸、苏氨酸、丙氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸等氨基酸的含量在水煮脱毒后的增加量在 2.9%~7.0% 之间; 谷氨酸、脯氨酸、甘氨酸、精氨酸等氨基酸的减少量在 2.0%~7.2% 之间。变化幅度较大的有蛋氨酸、酪氨酸和半胱氨酸, 前两者在水煮后增加了 38.5% 和 21.0%, 半胱氨酸减少了 22.2%, 而苯丙氨酸和组氨酸的含量在脱毒前后没有变化。

烘烤后增加幅度最大的氨基酸成分是色氨酸, 增幅为 10.81%; 减少幅度最大的是胱氨酸, 减幅为 10.71%; 酪氨酸在烘烤前后没有变化。最重要的赖氨酸在烘烤后增加了 1.61%, 全部氨基酸合计增加了 1.63%。由此可见, 除胱氨酸降幅较大以外, 烘烤加工亚麻籽中的氨基酸成分影响不太显著。烘烤法脱毒后亚麻籽中的蛋白质含量变化很小, 并且基本不随温度变化而变化。烘烤温度为 40℃, 烘烤时间为 50 min 时蛋白质的减小幅度最大, 为 4.51%; 烘烤温度为 100℃, 烘烤时间为 10 min 时蛋白质的增加量最大, 为 1.86%。烘烤前后亚麻籽中的粗脂肪含量有较明显变化, 最大增加量是在烘烤温度为 120℃、烘烤时间为 30 min 产生的, 增幅为 3.50%; 最大减少量是在烘烤温度为 60℃、烘烤时间为 10 min 时产生的, 降幅为 13.58%。

微波输出功率为 480W, 烘烤时间为 1min 时蛋白质含量略有增加, 在其它输出功率和时间下蛋白质含量均有小幅减少。粗脂肪的最大增加量是在输出功率为 480W、烘烤时间为 2.0 min 时产生的, 增幅为 5.11%; 最大减少量是在输出功率为 480W、烘烤时间为 0.5 min 时产生的, 降幅为 9.64%。除胱氨酸和赖氨酸在亚麻籽经微波烘烤后含量降低(降幅分别为 10.71% 和 3.23%) 以外, 其它组分的氨基酸的含量都有增加(组氨酸含量在微波加工前后没有变化)。增幅最大者为苏氨酸, 达到 4.76%。氨基酸总量增幅为 2.67%。虽然氨基酸总量在微波加工后增加了 2.67%, 但对人体和动物最重要的赖氨酸(身体能最佳发育所必需的) 却减少了 3.23%。因此, 在评价和选择亚麻籽加工脱毒方法时应考虑到这一点。

超临界二氧化碳萃取法提取亚麻籽木脂素以后, 亚麻籽中的氨基酸成分变化很小(但用乙醇作夹带剂时变化较大, 色氨酸增加了 36.26%)。在相同的实验条件下, 用乙醇作为夹带剂总氨基酸的含量的增加了 5.53%, 用四氢呋喃作为夹带剂总氨基酸的含量减少了 0.87%。前者诸成分中增幅最大的是色氨酸(36.26%), 减幅最大的是胱氨酸, 为 7.74%, 赖氨酸增加了 4.48%; 后者中增幅最大是脯氨酸, 为 5.50%, 减幅最大者是胱氨酸, 为 4.76%, 赖氨酸减少了 1.88%。

同前述的几种方法相比, 在超临界萃取条件下, 亚麻籽中的蛋白质成分有显著增加, 最大增幅为 25.12%。超临界萃取法能显著增加蛋白质含量的确切原因或机理尚不清楚, 但已经知道的最主要的原因是超临界萃取时使亚麻籽粉中的油脂最大限度地浸出, 从而使萃取后的亚麻籽粉中的蛋白质含量相对提高; 另一种可能的原因是在有调节剂存在且在超临界萃取情况下使物料中的极性物质大量溶出。

本章最后提出了木脂素稳定化方法。该方法用植物油作为稳定剂, 可以防止木脂素从环境中吸收水分而失去雌激素作用。该方法目前尚处于探索阶段, 今后还有待于进一步评估验证。

第七章 结论与建议

7.1 主要结论

本研究以亚麻籽为原料,采用溶剂法、水煮法、蒸煮法、烘箱烘烤法、微波加热烘烤法和超临界二氧化碳萃取法对亚麻籽进行脱毒试验,并采用溶剂提取法和超临界二氧化碳萃取法进行亚麻籽木脂素提取试验,得出了以下主要结论:

一、亚麻籽脱毒工艺

1. 根据加水量不同考察了甲醇、乙醇和异丙醇各溶剂系统对生氰糖苷的去除效率,并从经济性、安全性和生氰糖苷去除力的综合角度确定了由乙醇(85%)+氨水(5%)+水(10%)(v/v/v)+正己烷组成的溶剂系统用于去除亚麻籽中的生氰糖苷是最合适的;考察了溶剂系统在不同温度下的脱毒效果,确定了最佳温度;以不同浸提次数对生氰糖苷的去除效率为考察指标,确定了最佳浸提次数。
2. 在浸提实验的基础上,根据溶剂倍量、浸提温度、浸提时间和生氰糖苷去除量之间的关系,确定了水煮法的最佳温度、最合适的溶剂倍量为和最合适的浸提时间。
3. 以亚麻籽粉中测得的HCN含量为指标,考察了烘烤法中温度和烘烤时间对实验指标的影响,最后确定了最佳烘烤时间和烘烤温度。
4. 考察了蒸煮法中不同蒸煮温度和不同蒸煮时间对脱毒效果的影响,通过分析和评价,确定了蒸煮法的最佳时间和最适温度。
5. 根据输出功率和烘烤温度对脱毒效果的影响关系确定了微波加热烘烤法的输出功率和烘烤时间的最佳值。
6. 确定了超临界萃取法的最佳温度、最佳萃取时间、最佳萃取压力及最佳调节剂浓度。

二、亚麻籽木脂素提取工艺

1. 溶剂法

- 1) 以提取木脂素的得率为指标,考察了三种溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇)的提取效力,因而确定了以乙醇作为提取溶剂。

- 2) 确定了乙醇浓度、提取温度、提取时间的最佳值。

- 3) 使用中空纤维超滤装置作为木脂素提取液的澄清设备,建立了超滤膜的渗透模型。

2. 超临界CO₂萃取法

- 1) 通过提取比较木脂素得率确定了乙醇做夹带剂。

- 2) 确定了乙醇的适宜浓度和适宜添加量。

- 3) 确定了超临界CO₂萃取法提取木脂素的最适压力、最适温度和最适提取时间。

- 4) 超临界CO₂萃取法用于亚麻籽木脂素提取是可行的,具有溶剂消耗量小、提取时间短的优点,但木脂素提取率较低。

3. 利用高效液相色谱(HPLC)对提取的木脂素进行了分析,求得本实验的脱脂亚麻籽粉中木脂素的提取率为1.108%。

三、亚麻籽木脂素提取模型的建立

1. 以Peng-Robinson状态方程为基础,建立了超临界二氧化碳萃取亚麻籽木脂素的状态方程

数学模型。

2. 并以 Fick 第一定律为基础建立了超临界二氧化碳萃取亚麻籽木脂素的“核心收缩”，即萃取动力学模型。

3. 以 Fick 第一定律为基础建立了溶剂提取亚麻籽木脂素的动力学模型。采用直线回归或直接应用最小二乘法的方法，求出了模型中的所有未知常数。对模型的验证实验表明，所求得的提取动力学模型在预测不同提取温度和浸提时间条件下亚麻籽木脂素的得率时具有绝对误差不超过 0.3% 的预测精度，具有实用价值。

四. 木脂素提取工艺优化

以木脂素得率为试验指标，安排了二次正交回归旋转组合试验，得出了实验指标和各参数之间的回归关系，并以此为基础对溶剂法和超临界二氧化碳萃取法的工艺进行了优化。用统计寻优方法进行方案寻优，求得当乙醇浓度为 70%、提取时间为 28 h、提取温度为 40℃ 时，木脂素得率最高为 9.25%。同时还求得了溶剂法的优化工艺条件为和影响木脂素得率的各因素的主次顺序。

五. 加工方法对亚麻籽营养成分的影响

测定了脱毒和提取木脂素前后亚麻籽（或亚麻籽粉）中氨基酸、蛋白质等成分的含量，并分析了这些营养成分的变化情况。

六. 木脂素稳定化方法

提出了木脂素稳定化方法。提取并冻干的木脂素中加入稳定剂和外生抗氧化剂，避免了提取物从环境中吸潮、变质而失去植物雌激素的活性。

7.2 本研究的创新之处

1. 首次系统地研究了亚麻籽的脱毒工艺，找到了本试验中各种脱毒方法的最佳工艺条件。
2. 亚麻籽木脂素提取方法的研究在国外起步不久，在国内只是在近两年内有一个研究小组做过相关的实验，本研究在提取工艺的系统研究方面处于领先地位。
3. 方法之一是超临界二氧化碳萃取，这种方法用于亚麻籽木脂素提取在国外很少有相关报道，在国内尚属首例。
4. 首次对超临界二氧化碳萃取法和溶剂法提取亚麻籽木脂素的过程进行优化，找到最佳工艺条件和参数。
5. 首次建立溶剂法和超临界萃取法提取亚麻籽木脂素的动力学模型，并对溶剂法提取木脂素的动力学模型进行了求解和验证。
6. 比较系统地分析了脱毒工艺和木脂素提取工艺后亚麻籽中的营养成分的变化情况。
7. 首次将中空纤维超滤技术用于亚麻籽木脂素提取液的澄清。通过合理选用适当截留分子量的超滤膜，可最大程度地去除提取液中的机械杂质而保留 SECO 和其它类型的木脂素和营养成分，为提高目标产品的纯度和后续的纯化工作顺利进行创造了条件。
8. 在国内首次提出了亚麻籽木脂素的稳定化处理方法。提取并冻干的木脂素中加入稳定剂和外生抗氧化剂，避免了提取物从环境中吸潮、变质而失去植物雌激素的活性。

7.3 建议

1. 木脂素的纯化

本试验所得提取物中包括 SDG、p-香豆酸糖苷、阿魏酸糖苷等木脂素及其它营养成分。多数研究人员在提取后继续对提取物进行纯化,但有人提出 SDG 以外的木脂素同样具有雌激素作用,无需进一步分离纯化,否则只能是额外地增加成本。建议对提取物进行分离、纯化,然后就全提取物及分离、纯化所得的 SDG 和其它植物雌激素(尚缺标准品)的活性进行评估,以确定是否需要纯化工艺。

2. 因为木脂素既具有雌激素的作用又具有抗雌激素的作用,因此需要对提取的木脂素的服用和添加剂量进行严格限制。建议进行动物实验和临床实验,以确定临床安全剂量和动物安全饲喂量。

3. 脱毒效果研究、评价

亚麻籽脱毒的目的是为了去除其中的以生氰糖苷为主的抗营养因子,从而使亚麻籽能够安全地进入食品、饲料和其它领域。本研究只考察了所选用脱毒工艺对亚麻籽中主要抗营养因子的去除率,而没有考虑脱毒后的亚麻籽对人和动物的影响情况。建议进行动物试验,确定饲料中亚麻籽的安全添加量,继而研究确定在食品和其它应用领域的安全标准。

4. 在评价脱毒效果的基础上,研究亚麻籽综合利用和新产品开发的可行性。

5. 木脂素稳定化方法尚处于探索阶段,并且,因为没有找到合适的预处理方法,还不能对稳定化效果进行检验和评估。此部分内容需在将来的工作中进一步研究。

6. 本文中只对溶剂法提取亚麻籽木脂素的动力学模型进行了求解和验证,而对超临界二氧化碳萃取木脂素的状态方程和动力学模型没有求解和验证,建议在本文的基础上继续进行研究,以使其能够对生产实际进行指导。

参考文献

- [1] 石永峰. 亚麻籽的保健功效及其有害成分的分离方法. 中国油脂, 1996, 21 (5): 26~29
- [2] 联合国粮农组织网站统计数据库, <http://faostat.fao.org/faostat/>, 2004.3.24
- [3] 傅渝滨, 景淑华, 尚京川, 等. 亚麻籽油中 α -亚麻酸等不饱和脂肪酸的 HPLC 测定. 重庆医科大学学报, 1996, 21 (3): 223~225
- [4] Kelley F. Function foods: a hot topic in Canada. INFORM, 1999, 10: 962~966
- [5] Cunnane S C. High α -linolenic acid flaxseed (*linum usitatissimum*): some nutritional properties in humans. *British Journal of nutrition*, 1993, 69: 443~453
- [6] Jacob, R. Prolongation of life span in hypertensive rats by dietary interventions: Effects of garlic and linseed oil. *Basic Research in Cardiology* 1997; 924, 223-32
- [7] Sim, J., Nwokolo, E. and Jiang, Z. Modulation of plasma and tissue cholesterol and fatty acid composition by feeding flax and canola seeds and oils to rats. *Canadian Journal of Animal Sciences* 1991; 71(4). 1207-1214
- [8] Cunnane, S.C., Ganguli, S., Menard, C. et al. High alpha-linolenic acid flaxseed (*Linum usitatissimum*): some nutritional properties in humans. *British Journal of Nutrition* 1993 Mar; 69(2): 443-53
- [9] Chan, J.K., Bruce, V.M. and McDonald, B.E. Dietary alpha-linolenic acid is as effective as oleic acid and linoleic acid in lowering blood cholesterol in normolipidemic men. *American Journal of Clinical Nutrition* 1991 May; 53(5):1230-4
- [10] Hall, A.V., Parbtani, A., Clark, W.F. et al. Abrogation of MRL/lpr lupus nephritis by dietary flaxseed. *American Journal of Kidney Disease* 1993 Aug; 22(2): 326-32
- [11] Sheng X Q, Lu Z Z, Lumonadio L, et al. Isolation and characterization of flaxseed constituents. *pharmaceutical Biology*. 1999, 37(1): 1~7
- [12] Andreas Degenhardt, Saskia Habben, Peter Winterhalter. Isolation of the lignan secoisolariciresinol diglucoside from flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) by high-speed counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2002. 943: 299~302
- [13] Rose, D.P. Diet, hormones, and cancer. *Annual Review of Public Health* 1993; 14: 1-17
- [14] Serraino, M. and Thompson, L.U. The effect of flaxseed supplementation on early risk markers for mammary carcinogenesis. *Cancer Letter* 1991 Nov; 60(2): 135-42
- [15] Bemiller J N .Quince seed, psyllium seed, Flaxseed and okra gums. In :Industrial Gums, 1993,3rd edn. Academic Press, New York , 339~367
- [16] Muralikrishna G, Salmath P V & Tharanathan R N. Structural features of an arabinoxylan and rhamnogalacturonan derived from linseed mucilage. *Carbohydrate Research*, 1987. 161(2): 265~271
- [17] Garden J A. Flaxseed gum: Extraction, characterization and functionality. *Dissertation Abstracts International*, 1994,55(5): 1720B
- [18] Kankaanpaa A. Flaxseed preparation: its use and production. 1996, WO 96/22027

- [19] 黄建军. 胡麻胶的性质及其在香肠中的应用. 内蒙古农业科技, 1996, 5: 35
- [20] Dev D.K. & Quensel E., Preparation and functional properties of linseed protein products containing differing levels of mucilage. J. Food Sci., 1988,53(6):1834~1837
- [21] 黄建军, 刘建平, 姚一萍, 等. 葵仁乳的加工技术. 食品工业科技, 1997, 3: 57~58
- [22] 吴立军, 李兵, 潘振华. 新型增稠剂的性质及其在冰淇淋生产中的应用. 冷饮与速冻食品工业, 1998, 2: 28~31
- [23] Dev D K, Quensel E. Functional properties of linseed protein products containing differing levels of mucilage in selected food systems. J. Food Sci., 1989,54(1):183~186
- [24] 黄建军, 李瑞萍, 赵万里. 胡麻胶软糖的试制. 食品工业, 1996, 6: 16
- [25] Wanasundara P.K.J.P.D. & Shahidi F., Functional properties and amino acid composition of solvent extracted flaxseed meal, Food Chem., 1993,48:263~266
- [26] Harris R K, Haggerty W J. Assays for potentially anticarcinogenic phytochemicals in flaxseed. Cereal Foods World, 1993,38(3):147~151
- [27] Rickara S. Health effects of flaxseed mucilage, lignans. INFORM, 1997,8(8): 860~865
- [28] Sosulski F W, Cadden A M. Composition and physiological properties of several sources of dietary fibre. J. Food Sci., 1982,47:1472~1477
- [29] Pernilla Johnsson. Licentiate thesis Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala 2004
- [30] USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 12, March 1998
- [31] Madhusudhan K T, Singh N. Effect of detoxification treatment on the physiochemical properties of linseed proteins. J. Agric. Food Chem., 1985,33:1219~1222
- [32] Conn E E. Cyanogenic glycosides. J. Agric. Food Chem., 1969, 17:519~526
- [33] Klosterman H J. VB6 anatagonists of natural origin. J. Agric. Food Chem., 1974, 22:13
- [34] Madhusudhan K T, Singh N. Studies on linseed proteins. J. Agric. Food Chem., 1983, 31:959~962
- [35] K T M adhusudha, H. P. Ramesh, T Ogawa et al.. Detoxification of commercial linseed meal for use in Broiler Ration. Poultry Sci, 1986, 65: 164~171
- [36] Janitha P D, Wanasundara, Fereidoon Shahdi. Alkanol-ammonia-water/hexane extraction of flaxseed. Food Chemistry, 1994, 49(1):39-44
- [37] D Y Feng, Y R Shen, Eduardo R Chavez. Effectiveness of different processing methods in reducing hydrogen cyanide content of flaxseed. Journal of the science of food and agriculture, 2003, 83: 836~841
- [38] 张建华, 倪培德, 华欲飞. 亚麻籽中的生氰糖苷. 中国油脂 1998, 22 (5): 58~60
- [39] Westcott et al, Process for extracting lignans from flaxseed, United States Patent March 31, 1995
- [40] J Fritsche, R Angoelal, M Dachtler. On-line liquid-chromatography-nuclear magnetic resonance spectroscopy-mass spectrometry coupling for the separation and characterization of secoisolariciresinol diglucoside isomers in flaxseed. Journal of Chromatography A, 2002, 972:

195~203

- [41] Christina Eliasson, Afaf Kamal-Eldin, Roger Andersson et al.. High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1012: 151~159
- [42] Heintzman Rick, Bennett, Michael L.. Process for extraction and stabilization of phytoestrogens from *flaxseed* and product therefrom. US patent, Serial No.: 041327, code: 10, January 8, 2002
- [43] 刘大川, 庞美霞, 吴波. 亚麻籽木脂素—开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷提取工艺的研究. *中国油脂*, 2002, 27 (5): 83—86
- [44] Long V D. Aqueous extraction of black leaf tea, III. Experiments with a stirred column. *J. Food Technol.*, 1979, 14:449~462
- [45] Aguilera J M, Garica H D. Protein extraction from lupin seeds: a mathematical model. *Inter. J. Food Sci. and Technol.*, 1989, 24:17~27
- [46] Zaroni B, Pagliarini E, Peri C. Modeling the aqueous extraction of soluble substance from ground roasted coffee. *J. Sci. Food Agric.*, 1992, 58:275~279
- [47] Minkov S, Minchev A, Paev K. Modeling of the hydrolysis and extraction of apple pectin, *J. Food Engineering* 1995, 29:107~113
- [48] 林亚平, 卢维伦. 非溶蚀型药物体系的释放动力学模型. *药学学报*, 1997, 32 (11): 869~873
- [49] 储茂泉, 古宏晨, 刘国杰. 中草药浸提过程的动力学模型. *中草药*, 2000, 31 (7): 504~506
- [50] 储茂泉, 古宏晨, 刘国杰. 中草药浸提温度对有效成分浸出浓度的影响. *中草药*, 2001, 32 (1): 22~23
- [51] 熊善柏, 赵思明, 赵山, 等. 石崖茶浸泡的动力学研究. *冷饮与速冻食品工业*, 2000, 3: 4~6
- [52] 韩泳平, 向永臣, 王曙宾, 等. 挥发油提取过程动力学数学模型研究. *中成药*, 2001, 23 (1): 11~13
- [53] Kubátová A. Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO₂. *J. Chromatography A*, 2002, 975:175~188
- [54] 于炎湖. 合理利用含生氰糖甙的饲料. 武汉: 华中农业大学畜牧兽医学院
- [55] The Columbia Encyclopedia, Sixth Edition. 2001
- [56] 英国管理研究中心 (CAS) 及美国环保署 (EPA) HSDB 1999 年公布的材料
- [57] Oomah B D. Cyanogenic compounds in flaxseed. *J. Agric. Food Chem.*, 1992, 40:1346~1348
- [58] 谭鹤群. 亚麻胶浸提和喷雾干燥工艺研究: [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2004
- [59] O'Mullane J E, Hyater I P. Linseed mucilage as mucoadherent for topical application. 1992, WO92/16707

- [60] Susheelamma N S. Functional role of linseed polysaccharides in steamed pudding. *J. Food Sci. Technol.*, 1989,26:16~20
- [61] Andreana. Phytoestrogens: a review of recent state of research. *Phytother. Res.* 2003, 17, 845~869
- [62] Anon. An overview of the beneficial effects of phytoestrogens(This paper has been prepared for discussion by the COT Working Group on Phytoestrogens), Meeting 4, 2001
- [63] Setchell, K.D.R., Method for measurement of dietary secoisolariciresinol using HPLC with multichannel electrochemical detection. Paper presented at the Symposium on Phytoestrogen Research Methods: Chemistry, Analysis, and Biological Properties, September 21-24, 1997, Tucson, Arizona. *Journal of medicinal food*, 1999, v.2 (3/4): 193~198
- [64] H M Yeh. Membrane ultrafiltration in hollow-fiber module with the consideration of pressure declination along the fibers. *Separation and Purification Technology*, 1998,13:171~180
- [65] 廖传华, 黄振仁. 《超临界 CO₂ 流体萃取技术: 工艺开发及其应用》. 北京: 化学工业出版社工业装备与信息工程出版中心, 2004 年
- [66] Mauricio A, Rostagno. Supercritical fluid extraction of isoflavones from soybean flour, *Food Chemistry*. 2002, 78: 111~117
- [67] 段先志, 夏红英, 罗平等. 夹带剂性质对超临界二氧化碳萃取的影响. *日用化学工业*, 2004, 34 (1) : 40~43
- [68] Marentis R T, Charpentier B A. *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography*. Washington: ACS. 1988,127
- [69] Aubert M C, Lee C R, Krstulovic A M. Supercritical Fluid Extraction of a Organic Acid Using Modifier.*J Chromotography* 1991, 557: 47~58
- [70] Pau P F M .*The Principle of Gas Extraction*, London, Mills and Boon Limited Press, 1971
- [71] Shahidi F, Gabon J E. Individual glucosinolates in six conola varieties. *J. Food Qual.*, 1988, 11: 421~431
- [72] 廖传华等, 顾海明, 黄振仁. 超临界 CO₂ 萃取技术的应用和研究进展. *粮油加工与食品机械*, 2002, 7: 26~27
- [73] Pernilla Johnsson, Nienke Peerlkamp, Afaf Kamal-Eldin et al.. Polymeric fractions containing phenol glucosides in flaxseed. *Food Chemistry*, 2002, 76: 207~212
- [74] Gonzalo N, Escobedo-Alvarado et al. Modeling of solid-supercritical fluid phase equilibria with a cubic equation of state —G^{ex} model. *Journal of Supercritical Fluids*, 2001,21:123~134
- [75] Hao Li, Simon X Yang. Modelling of Supercritical Fluid Extraction by Hybrid Peng–Robinson Equation of State and Genetic Algorithms. *Biosystems Engineering*, 2003, 86 (1): 17~25
- [76] G Soave. A simple model for the supercritical extraction of solids. *Journal of Supercritical Fluids* 2000,19: 19~24
- [77] V.弗里德, H.F.哈梅卡, U.布卢克斯. 《物理化学》(薛宽宏等译). 北京: 高等教育出版社, 1984, 151
- [78] 邓修, 吴俊生. 《化工分离工程》. 北京: 科学出版社, 2000 年, 30

-
- [79] 袁志发, 周静芋. 《试验设计与分析》. 北京: 高等教育出版社, 2001 年
- [80] 陈桂明, 戚红雨, 潘伟. 《MATLAB 数理统计 (6.x)》. 北京: 北京科学出版社, 2002
- [81] Thompson. Anticarcinogenic effect of a mammalian lignan precursor from flaxseed. Proceedings
55th Flax Institute of U.S.A., Fargo, N. Dak., 1994, 46~50
- [82] Harris. Midwest Research Inst. Final Report, December 1991
- [83] Westcott et al, Process for extracting lignans from flaxseed, United States Patent, 5,705,618,
January 6, 1998

个人简介

杨宏志, 1963 年 9 月 20 日生, 山东威海人, 副教授。1983 年考入黑龙江八一农垦大学农业工程系, 1987 年留校在食品工程系任教。1992 年考入北京农业工程大学食品工程系攻读硕士研究生, 1995 年获硕士学位后回黑龙江八一农垦大学任教, 2002 年考入中国农业大学工学院攻读博士学位至今。

多年来一直从事食品工程和农产品加工方面的教学与研究, 先后发表学术论文十余篇。2002 年考入中国农业大学农产品加工及贮藏工程专业攻读博士学位, 师从毛志怀教授。博士学习期间, 以第一作者发表与课题有关的论文 8 篇:

1. 亚麻籽中的功能成分及其作用, 中国科技论文在线 www.paper.edu.cn, 2004
2. 木脂素的化学结构与分析方法, 中国科技论文在线 www.paper.edu.cn, 2004
3. 脱毒亚麻油和亚麻籽粉的制备. 农业工程学报, 2003, 19: 199~201.
4. 用不同加工方法对亚麻籽进行脱毒的效果比较, 中国农业大学学报, 2004 年第 6 期
5. Determination and Removal Methods for Cyanogenic Glucoside in Flaxseed, 2004 ASAE/CSAE Annual International Meeting Sponsored by ASAE/CSAE, 1 - 4 August 2004
6. Modeling membrane ultrafiltration in hollow fiber module for solution of lignan extracts from flaxseed. Written for presentation at the 2004 CIGR International Conference • Beijing Sponsored by CIGR, CSAM and CSAE Beijing, China 11- 14 October 2004
7. Extraction and stabilization of secoisolariciresinol diglucoside (SDG) and other beneficial compounds from flaxseed, Written for presentation at the 2004 CIGR International Conference • Beijing Sponsored by CIGR, CSAM and CSAE Beijing, China 11- 14 October 2004
8. Experimental study on extraction of lignans from flaxseed, 2005 IFT Annual Meeting, July 15-20 - New Orleans, Louisiana

附录

一、 水分的测定

(NY/T 302—1995) (烘干法)

一、 测定原理:

样品在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱内, 在大气压下烘干至恒重, 逸失的重量为水分。

二、 仪器、设备:

电热鼓风恒温干燥箱, 能控制温度 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ (中国重庆银河试验仪器有限公司); 分析天平, 感量 0.0001 g (奥豪斯国际贸易有限公司); 干燥器, 内装变色硅胶干燥剂。

三、 试样的选取和制备

1. 选取又代表性的试样, 其原始样量在 1000 g 以上;

2. 用四分法将原始样品缩至 500 g , 风干后粉碎至 40 目, 再用四分法缩至 20 g , 装入密封容器, 放阴凉干燥处保存;

四、 测定

将清洗干净的称样皿, 在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 1 h, 取出, 在干燥器中冷却 30 min 后称重 (精确至 0.0002 g), 再烘 30 min, 同样冷却并称重, 直至两次称重之差小于 0.0005 g 为止即认为称样皿已恒重, 记录此时已恒重的称样皿质量 m_0 。

用已恒重的称样皿称取 2 份平行样品 $2 \sim 5\text{ g}$ (含水重 0.1 g 以上, 样品厚度 4 mm 一下) 左右 (精确至 0.0002 g), 记录 $m_1\text{ (g)}$, 打开称样皿盖, 在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 3 h (以温度达到 105°C 开始计时), 取出并盖好称样皿盖, 在干燥器中冷却 30 min 后称重, 再烘 1 h, 同样冷却并称重, 直至两次称重之差小于 0.002 g 为止, 记录烘干后的样品及称样皿质量 $m_2\text{ (g)}$ 。

计算亚麻籽风干试样水分含量:

$$\text{水分}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

式中: m_0 —已恒重的称样皿质量, g;

m_1 —烘干前的样品及称样皿质量, g;

m_2 —烘干后的样品及称样皿质量, g。

每 2 个平行样的测定结果相差不得超过 0.2%, 再以其算术平均值作为最后结果。

二、粒度的测定

(Q/20526707—5.5—1999) (筛分法)

一. 范围

本规程规定了用筛分法测定饲料级粒状物料细度。

二. 引用标准

Q/20526707—5.5—1999

三. 方法提要

用筛分法将样品分成不同粒度，称量，计算其百分率。

四. 仪器与设备

1. 筛号 10 目、40 目、20 目、60 目试验筛(附筛盖和底盘)；
2. 感量 0.5 g 天平；
3. 震荡器，垂直和水平震动。

五. 分析步骤

将筛子按孔径大小依次叠好，置于底盘上，称取 200 g 颗粒样品（精确至 0.5 g），置于 10 目或 20 目筛子上，盖好筛盖，放在震荡器上，夹紧。震荡 5 min，将通过 10 目（或 20 目）而未通过 40 目（或 60 目）筛的样品称量，夹在筛孔中的颗粒作不通过此孔径部分处理。

注：若无震荡器，可进行人工筛分。

六. 分析结果的表述

以质量百分数表示的样品粒度 x_4 按下式计算：

$$X_4 = \left(\frac{m_1}{m} \right) \times 100\%$$

式中： m_1 —通过 10 目（或 20 目）而未通过 40 目（或 60 目）孔径试验筛的样品质量（g）；

m —样品质量（g）。

七. 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果间的绝对差值不大于 0.5%。

三、粗纤维的测定

(杨胜. 饲料分析及饲料质量检测技术. 北京: 中国农业大学出版社, 1999, 1: 23~25)

一. 测定原理

用固定量的酸和碱, 在特定条件下消煮样品, 再用乙醚、乙醇除去醚溶物, 经高温灼烧扣除矿物质的量, 所余量称为粗纤维。它不是一个确切的化学实体, 只是在公认强制规定的条件下, 测出的概略养分。其中以纤维素为主, 还有少量半纤维素和木质素。

二. 仪器和设备

1. 实验室用样品粉碎机或研体;
2. 分样筛: 孔径 0.45 mm (40 目);
3. 分析天平: 感量 0.0001 g;
4. 电热恒温箱: 可控制温度在 130℃;
5. 高温炉: 电加热, 有高温计且可控制炉温在 550~600℃;
6. 消煮器: 有冷凝球的高型烧杯 (50 mL) 或有冷凝管的锥形瓶;
7. 过滤装置: 抽真空装置, 吸滤瓶及漏斗;
8. 滤器: 200 目不锈钢网和尼龙网, 或 G2 号玻璃滤器;
9. 古氏坩锅: 300 mL, 预先加入 30 mL 酸洗石棉悬浮液, 再抽干, 以石棉厚度均匀, 不透光为宜;
10. 干燥器, 以氯化钙 (干燥试剂) 或变色硅胶为干燥剂。

三. 试剂

1. 硫酸 (GB 625—77): 分析纯, 0.255 ± 0.005 mol/L, 每 100 mL 含硫酸 1.25 g, 用氢氧化钠标准液标定。
2. 氢氧化钠 (GB 629—81): 分析纯, 0.313 ± 0.005 mol/L, 每 100 mL 含氢氧化钠 1.25 g, 用基准邻苯二甲酸氢钾法标定。
3. 酸洗石棉: 市售或自制中等长度酸洗石棉再 1:3 盐酸中煮沸 45 min, 过滤后于 550℃灼烧 16 h, 用 0.255 ± 0.005 mol/L 硫酸溶液浸泡且煮沸 30 min, 过滤, 用水洗净酸; 同样用 0.313 ± 0.005 mol/L 氢氧化钠溶液煮沸 30 min, 过滤, 用少量硫酸溶液洗一次, 再硬水洗净, 烘干后于 550℃灼烧 2 h, 其空白试验结果为每 g 石棉粗纤维值小于 1 mg。
4. 95% 乙醇 (GB 697—80): 化学纯。
5. 乙醚 (HG 3—1002—76): 化学纯。
6. 正辛醇: 分析纯, 防泡剂。

四. 试样的选取和制备

取具有代表性试样, 粉碎至 40 目, 用四分法缩减至 200 g, 放入密封容器, 防止试样成分变化和变质。

五. 测定步骤

称取 1~2 g 试样, 准确至 0.0002 g, 用乙醚脱脂 (含脂肪小于 1% 的样本可不脱脂, 含脂肪 1~10% 的样本不是必须的, 但建议脱脂。含脂肪在 10% 以上的则必须脱脂, 或用测脂肪后的残渣), 放入消煮器, 加浓度准确为 0.255 ± 0.005 mol/L 且已沸腾的硫酸溶液 200 mL 和 1 滴正辛醇, 立即

加热，应使其在 2 min 内沸腾，且连续微沸 30 ± 1 min，注意保持硫酸浓度不变，试样不应离开溶液沾到瓷壁上（否则可补加沸蒸馏水）。随后过滤，用沸蒸馏水洗至不含酸，取下不溶物，放入原容器中，加浓度准确为 0.313 ± 0.005 mol/L 且已沸腾氢氧化钠溶液 200 mL，同样准确微沸 30 min。立即在铺有石棉的古氏坩锅（可铺两层玻璃纤维有利于过滤）上抽率，选用硫酸溶液（试剂 1.）25 mL 洗涤，再用沸蒸馏水洗至洗液为中性。用乙醇 15 mL 洗残渣，再将古氏坩锅和残渣放入烘箱，于 $130 \pm 2^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h，在干燥器中冷却至室温，称重。再于 $550 \pm 25^\circ\text{C}$ 的高温炉中灼烧 3 min，于干燥器中冷却至室温后称重。

六. 结果计算

1. 计算

$$\text{粗纤维}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100$$

式中： m_1 — 130°C 烘干后坩锅及试样残渣质量 (g)；

m_2 — 550°C 灼烧后坩锅及试样残渣质量 (g)；

m_0 — 试样（未脱脂时）质量 (g)。

七. 重复性

每个试样应取两个平行样本进行测定，以其算数平均值为结果；

粗纤维含量在 10% 以下时，允许相差（绝对值）0.4；

粗纤维含量在 10% 以上时，允许相对偏差为 4%。

四、总氮含量的测定

(NY/T 297—1995) (凯氏法)

一、测定原理:

在催化剂作用下,用硫酸破坏有机物,使含氮物转化成硫酸铵。加入强碱进行蒸馏使氨逸出,用硼酸吸收后,再以标准酸溶液滴定,计算样品中全氮含量。

二、仪器、设备: FOSS 2300 型全自动凯氏定氮仪(瑞典 FOSS 公司生产); FOSS 消解炉(瑞典 FOSS 公司生产); 分析天平,感量 0.0001 g(上海梅特勒-托利多天平仪器有限公司生产)。

三、测定步骤:

1. 溶液的制备

氢氧化钠: 400 g 氢氧化钠(分析纯)溶于 1000 mL 水制备浓度为 40% 的氢氧化钠溶液(M/V)。

指示剂: 0.1 g 溴甲酚绿溶于 100 mL 95% 乙醇和 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 95% 乙醇分别制备指示剂贮备液; 使用时, 在 1000 mL 硼酸吸收液内分别加 10 mL 溴甲酚绿和 7 mL 甲基红指示剂。

硼酸: 10 g 硼酸溶于 1000 mL 水, 制备浓度为 1% 的硼酸吸收液(M/V)。

盐酸标准溶液: 25 mL 的盐酸(分析纯)溶于 3000 mL 水制备 0.1 mol/L 的盐酸标准溶液, 其真实浓度值由 0.1 g 无水碳酸钠标定而得。

2. 试样的制备

选取具有代表性的试样用四分法缩减至 500 g, 烘干、粉碎后, 全部通过 40 目筛, 装于密封容器中, 防止试样成分的变化。

3. 试样的消解

称取 0.5 g 左右试样, 准确至 0.0002 g, 放入消化管中, 加 1 片消化片(仪器自备)和 7 mL 浓硫酸, 于 420℃ 下在消解炉上消化 1 h。取出放凉后加入 30 mL 蒸馏水。空白样除不加试样外, 其余相同。

4. 氨的蒸馏

采用 FOSS 2300 型全自动凯氏定氮仪, 按仪器本身程序进行测定。

5. 滴定

用 0.1 mol/L 的标准盐酸溶液滴定吸收液, 溶液由蓝绿色变成灰红色为终点。

6. 总氮含量的计算

$$\text{总氮}(\%) = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 0.0140}{m} \times 100$$

式中: V_2 —滴定试样时所需标准盐酸溶液体积, mL;

V_1 —滴定空白时所需标准盐酸溶液体积, mL;

C —盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

m —试样质量, g;

0.0140—每毫克当量氮的克数。

平行测定结果的算术平均值作为测定结果。当总氮的含量 < 5.00 g/kg 时, 平行测定结果之差不得超过 0.20 g/kg; 当总氮的含量 5.01~10.00 g/kg 时, 平行测定结果之差不得超过 0.40 g/kg; 当总氮的含量 > 10.00 g/kg 时, 平行测定结果之差不得超过 0.60 g/kg。

五、 粗脂肪的测定

(杨胜. 饲料分析及饲料质量检测技术. 北京: 中国农业大学出版社, 1999, 1: 21~23)

一. 原理

索氏 (Soxhlet) 脂肪提取器中用乙醚提取试样, 称取提取物的重量, 因除脂肪以外, 还有有机酸、磷酸、脂溶性纤维素、叶绿素等, 因而测定结果称粗脂肪或乙醚提取物。

二. 仪器设备

1. 实验室用样品粉碎机或研钵;
2. 分样筛: 孔径 0.45 mm(40 目);
3. 分析天平: 感量 0.0001 g;
4. 电热恒温水浴锅, 室温~100℃;
5. 恒温烘箱;
6. 索氏脂肪提取器: 100 或 150 mL;
7. 滤纸或滤纸筒: 中速, 脱脂;
8. 干燥器: 用氯化钙 (干燥级) 或变色硅胶为干燥剂。

三. 试剂

乙醚 (HG 3-1002-76): 化学纯

四. 试样的选取和制备

选取有代表性的试样, 用四分法将试样缩减至 500 g, 粉碎至 40 目, 再用四分法缩减至 200 g, 于密闭容器中保存防止成分变化或变质。

五. 测定步骤

索氏提取器应干燥无水。抽提瓶 (内有沸石数粒) 在 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 30 min, 干燥器中冷却 30 min, 称重。再烘干 30 min, 同样冷却称重, 两次称重之差小于 0.0008 g 为恒重。称取试样 1~5 g, 准确至 0.0002 g, 于滤纸筒重, 或用滤纸包好, 放入 150°C 烘箱中烘干 2 h (或称测水分后的干试样, 折算成风干样重), 滤纸筒应高于提取器虹吸管的高度, 滤纸包长度应以可全部浸泡于乙醚中为准。将滤纸筒或包放入抽提管, 再抽提瓶中加入无水乙醚 60~100 mL, 再 $60\sim 75^\circ\text{C}$ 的水浴 (用蒸馏水) 上加热, 使乙醚回流, 控制乙醚回流次数为每小时约 10 次, 共回流约 50 次 (含油高的试样约 70 次) 或检查抽提管流出的乙醚瓶挥发后不留下油迹为抽提终点。去除试样, 仍用原提取器回收乙醚直至抽提瓶中乙醚几乎全部收完, 取下抽提瓶, 在水浴上蒸去残余乙醚。擦净瓶外壁。将抽提瓶放入 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 1 h, 干燥器中冷却 30 min, 称重, 再烘干 30 min, 同样冷却称重, 两次称重之差小于 0.001 g 为恒重。

六. 结果计算

1. 计算

$$\text{粗脂肪}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

式中: m — 风干试样质量 (g);

m_1 — 已恒重的抽提瓶质量 (g);

m_2 — 已恒重的盛有脂肪的抽提瓶质量 (g)。

2. 重复性

每个试样应取两个平行样本进行测定，以其算数平均值为结果；

粗脂肪含量在 10% 以下时，允许相对偏差为 5%；

粗脂肪含量在 10% 以上（含 10%）时，允许相对偏差为 3%。

六、 氨基酸的测定

氨基酸的分析测定采用“日立 835-50 型氨基酸自动分析仪”自动测定（详见杨胜，饲料分析及饲料质量检测技术，北京：中国农业大学出版社，1999，1：72~89）。

致谢

本文是在导师毛志怀教授的悉心指导下完成的。从选题、实验到论文写作，毛老师都倾注了大量的心血。谨借此机会向毛老师三年来对我在学业上的指导、生活上的关心致以诚挚的谢意。

韩鲁佳老师无私地提供设备支持和实验指导，高振江老师提出了许多宝贵建议，在此表示深深的谢意。

实验过程中，在亚麻籽处理、实验仪器购置、设备维护保养、试验等各方面得到了诸多老师、同学、朋友的帮助。感谢李栋老师在整个实验进行过程中提供的无私帮助；感谢宋春芳博士、任广跃博士、李国防博士和曲峻岭硕士、刘孝碧硕士对我的鼎力相助。

我的妻子梁英博士对我的实验给予了大量的帮助，在此表示感谢。

研究生院杨德勇副教授、干燥实验室各位老师、诸位师兄、师弟、师妹在我试验过程中，无不献计献力，在此一并致谢。

杨宏志

2005年5月于中国农业大学