

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07G 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710034734.1

[43] 公开日 2007 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 101033240A

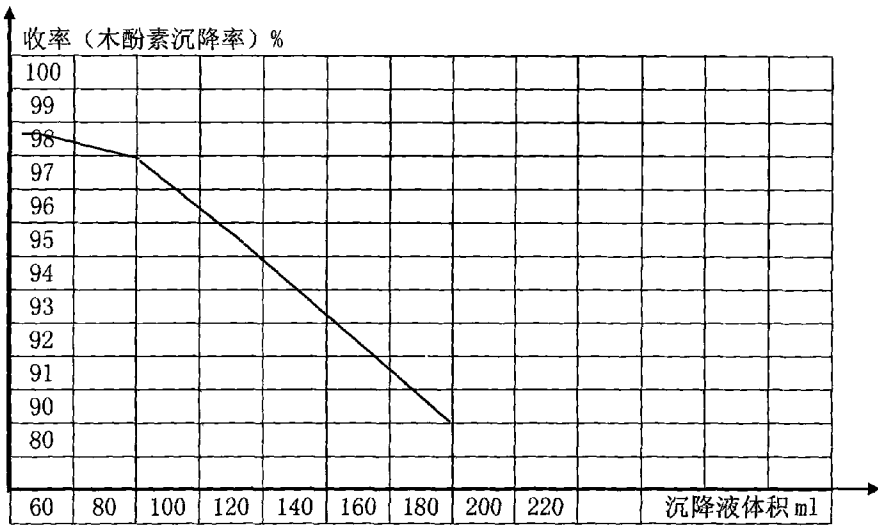
[22] 申请日 2007.4.13
[21] 申请号 200710034734.1
[71] 申请人 湖南德瑞生物产业集团有限公司
地址 410081 湖南省中方县牌楼镇(原 303 厂)
[72] 发明人 朱明杰 朱靖博 姚毕华

[74] 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司
代理人 马 强

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称
亚麻木酚素提取精制方法

[57] 摘要
一种亚麻木酚素精制提取方法，其步骤是：将亚麻籽榨油后的干饼粉碎后用酒精提取，得提取液；浓缩提取液，得浓缩液；将浓缩液室温静置 12 小时，进行沉降；过滤，收集沉淀，得沉淀膏；按沉淀膏：酒精的重量比为约 0.8－1.2：2 加入高浓度酒精，搅拌约 20 分钟，进行二脱脂，得脱脂物；取脱脂物，加入约 4.5－5.5Mol/L 氢氧化钠溶液，搅拌待完全溶解，静置水解约 2 小时；再加入约 1.5－2.5Mol/L 盐酸溶液，调节 pH 约为 5.8－6.2，然后将溶液缓缓注入大孔树脂柱中，用纯化水洗除水溶性杂质，然后用约 40% 的酒精继续洗脱；收集三倍柱体积酒精解析液，再用高浓度酒精洗去脂溶性杂质；浓缩后用喷雾法干燥浓缩物料，即得喷雾干粉。可低成本工业化生产亚麻木酚素，产品含量高。



1、一种亚麻木酚素精制提取方法，其特征是，该方法的步骤是：

(1) 提取：以亚麻干燥成熟种子冷榨去油后的干饼为原料，粉碎后用酒精提取，得提取液，过滤；

(2) 浓缩：将所述过滤的提取液进行浓缩，至出现混浊，得浓缩液；

(3) 水沉：将浓缩液室温静置12小时—24小时，进行沉降；过滤，收集沉淀，得沉淀膏；

(4) 脱脂：按沉淀膏：酒精的重量比为0.8—1.2:2的比例加入浓度92%—96%的酒精，搅拌25—35分钟，进行脱脂；过滤，收集沉淀；再重复一次上述操作，进行二次脱脂，得脱脂物；

(5) 吸附解吸：取脱脂物，加入4.5Mol/L—5.5 Mol/L氢氧化钠溶液，搅拌待完全溶解，静置水解1.5小时—2.5小时；再加入1.5Mol/L—2.5Mol/L盐酸溶液，调节pH为5.8—6.2，然后将溶液缓缓注入大孔树脂柱中，用纯化水洗除水溶性杂质，并洗至用pH试纸检验pH为7时，改用35%—45%的酒精继续洗脱；收集三倍柱体积酒精解析液，再用90%—95%浓度酒精洗去脂溶性杂质；

(6) 浓缩：将洗脱液浓缩至18~20婆梅，得浓缩物料；

(7) 干燥：用喷雾法干燥浓缩物料，得喷雾干粉，即是。

2、根据权利要求1所述亚麻木酚素精制提取方法，其特征是，所述用酒精提取的方法是，将所述亚麻干燥成熟种子冷榨去油后的干饼粉碎后投入提取罐中，加入重量份为所述原料4—6倍量的酒精，酒精浓度70%—96%，在50℃—60℃温度下每次循环提取1.5—2.5小时，共提取三次，合并提取液，过滤。

3、根据权利要求1所述亚麻木酚素精制提取方法，其特征是，所述步骤(2)、(6)的浓缩过程在浓缩罐中进行，浓缩罐夹套通蒸汽加热、罐内抽真空。

4、根据权利要求1所述亚麻木酚素精制提取方法，其特征是，所述脱脂方法是，按沉淀膏：酒精的重量比为0.8—1.2:2的比例加入浓度95%的酒精，搅拌30分钟，

进行脱脂；过滤，收集沉淀；再重复一次上述操作，进行二次脱脂，得脱脂物。

5、根据权利要求1所述亚麻木酚素精制提取方法，其特征是，所述吸附解吸方法是，取脱脂物，加入4.5—5.5Mol/L氢氧化钠溶液，搅拌待完全溶解，静置水解2小时；再加入1.5—2.5Mol/L盐酸溶液，调节pH为5.8—6.2，然后将溶液缓缓注入HTP—100大孔树脂柱中，用纯化水洗除水溶性杂质，并洗至用pH试纸检验pH为7时，改用40%的酒精继续洗脱；收集三倍柱体积酒精解析液，再用95%浓度酒精洗去脂溶性杂质。

亚麻木酚素提取精制方法

技术领域

本发明涉及亚麻木酚素的提取方法。

背景技术

木酚素高纯度制品，适用于谷物早餐营养棒、快餐食品、胶囊类制品、压片制品、软胶体制品及其他产品，这些终端产品已经规模化和规格生产，保质期稳定，香味浓郁，使用方便。临床实验证实，木酚素还具在心脏疾病、更年期综合症、前列腺、结肠、骨的健全、抗氧化性、肾脏保护等许多领域内有对健康有益的作用效果，是一种新的多功能材料。研究证明：乳腺癌患者每日食用75mg纯度达85%以上的木酚素，连续食用二个月，70%的患者肿瘤面积减少了80%，有部分患者可基本痊愈。

传统的木酚素精制工艺是采用层析分离和制备色谱方法纯化被提取的木酚素粗品，其工艺过程包括：

- a) 用超临界二氧化碳萃取脱除冷压粉碎的亚麻籽中的油脂，得亚麻籽粉末；
- b) 从得到的粉末中将木酚素萃取到碱性低级醇中；
- c) 将得到的低级醇溶液离心分离，并中和上清液；
- d) 回收上清液，将其浓缩后和C₁₈材料混合，然后将溶剂蒸发至几乎干燥程度；
- e) 用闪蒸色谱分馏得到的混合物；
- f) 回收富含木酚素的馏分，在敞口C₁₈中提取富含木酚素的馏分。

采用此方法，对设备的要求较高，需使用超临界的二氧化碳，增加了成本费用，且生产工艺不易控制。

另一种制备方法的工艺过程是：

A、制备醇水提取物：将亚麻饼粉碎，加到脂酸醇水溶液中，加热或室温搅拌提取24个小时，过滤，将滤液蒸除溶剂，得提取物；

B、制备水解物水溶液：将提取物加到碱性水溶液中，室温搅拌水解，得水解

物溶液；

C、亚麻木酚素的分离：将水解液用二氯甲烷等有机溶剂萃取，分离，得粗亚麻木酚素水溶液；

D、亚麻木酚素的纯化：将分离的亚麻木酚素水溶液加醇后用硅胶吸附，用含1%醋酸的1：1甲醇水溶液，室温搅拌4小时水解吸附，制得亚麻木酚素。

此种方法用到醇水提取物，其工艺分离复杂，操作难度大，生产成本低。

以上两种现有技术的提取方法所需时间长，设备的损耗大，生产工艺不易控制，不能满足生产的需要。

发明内容

本发明要解决的技术问题是，针对现有技术存在的缺陷，提出一种亚麻木酚素精制提取方法，它以亚麻籽榨油后的亚麻饼为原料，采用较为简单有效的生产工艺与设备，以较低的生产成本制得高品质的亚麻木酚素，且可提高原料的收率。

本发明的技术方案是，所述亚麻木酚素精制提取方法是：

(1) 提取：以亚麻科植物亚麻 (*Linum usitatissimum* L.) 干燥成熟种子冷榨去油后的干饼为原料，粉碎后用酒精提取，得提取液，过滤；

(2) 浓缩：将所述过滤的提取液进行浓缩，至出现混浊，得浓缩液；

(3) 水沉：将浓缩液室温静置12小时—24小时，进行沉降；过滤，收集沉淀，得沉淀膏；滤液入污水池处理；

(4) 脱脂：按沉淀膏：酒精的重量比为0.8—1.2：2的比例加入浓度92%—96%的酒精，搅拌25—35分钟，进行脱脂；过滤，收集沉淀；再重复一次上述操作，进行二次脱脂，得脱脂物；

(5) 吸附解吸（层析）：取脱脂物，加入4.5mol/L—5.5 mol/L氢氧化钠溶液，搅拌待完全溶解，静置水解1.5小时—2.5小时；再加入1.5mol/L—2.5mol/L盐酸溶液，调节pH为5.8—6.2，然后将溶液缓缓注入大孔树脂柱中，用纯化水洗除水溶性杂质，并洗至用pH试纸检验pH为7时，改用35%—45%的酒精继续洗脱；收集三倍柱体积酒精解析液，再用90%—95%浓度酒精洗去脂溶性杂质；

(6) 浓缩：将洗脱液浓缩至18~20婆梅，得浓缩物料；回收乙醇；

(7) 干燥：用喷雾法干燥浓缩物料，得喷雾干粉，即是。

以下对本发明做出进一步说明。

本发明的提取、浓缩、喷雾干燥均可采用常规工艺与设备。

本发明经过深入的理论分析和大量试验，通过逐步完善，确定出所述技术线路：在提取、浓缩后，对物料进行水沉再脱脂、水解，大孔树脂吸附解吸，再次浓缩、喷雾干燥；其中得出了关键性的纯化方法，即采取水沉、脱脂和树脂吸附纯化的方法纯化被提取的木酚素粗品，可实现低成本、工业化生产亚麻木酚素的目的，并使产品含量有了突破性的提高，产品的颜色、保质期也有了很大的改善。

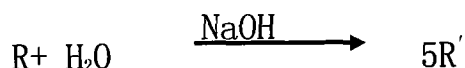
本发明的技术原理包括：

a. 提取：木酚素溶于适当浓度的酒精，使用低浓度的酒精，将存在于原料中的木酚素溶解出来；

b. 水沉：亚麻木酚素在水中微溶，当提取液回收酒精后，亚麻木酚将沉淀析出，过滤，收集沉淀即得；通过水沉，可以除去水溶性杂质；

c. 脱脂：采用浓度为92%以上的酒精，进行脱脂。浓度在92%以上的酒精具有强脱脂性，可以洗脱脂类；亚麻木酚素在此条件下性质稳定，微溶，从而使两者可过滤分离；

d. 水解：自然界中亚麻木酚素是以多聚体的形式存在于植物中，提取出来的一般为多聚体，可在强碱性环境中进行水解。



e. 吸附解吸：亚麻木酚素水解成单体后，可以很好地被大孔树脂吸附，并可由适当浓度的酒精洗脱。经过选择不同的洗脱剂，可以有效地除去杂质。

本发明技术方案的有关测试：

(1) 主要仪器和试剂：

a. 原料：亚麻科植物亚麻 *Linum usitatissimum* L. 的干燥成熟种子榨油后的干饼。

b. 仪器和用具

粉碎机
玻璃层析柱
高效液相色谱仪（四元泵）
超声波发生器：频率50KHZ、功率120W
分析天平：1/10000，1/100000；

3000ml平底烧瓶
旋转薄膜蒸发仪
玻璃仪器：烧杯

c. 试剂和溶液

95%食用酒精， 4.5—5.5Mol/L 氢氧化钠溶液，
1.5—2.5Mol/L盐酸溶液， 纯化水，
HTP—100大孔树脂；

（2）水沉试验：将1000克亚麻饼，用适当浓度酒精提取三次，提取液约11050毫升，浓缩至1000毫升，测定含量为12.81mg/ml，平均分成五份，再分别浓缩至表1所列体积，室温静置12小时，过滤，收集沉淀，称重，测定沉淀物含量，计算亚麻木酚素数量，计算收率。

表1 水沉数据表

序 号	1	2	3	4	5
体 积	200ml	133ml	100ml	80ml	67ml
每毫升相当饼	1g	1.5	2g	2.5g	3g
沉淀中木酚素	1.154g	1.222g	1.255g	1.262g	1.265
收 率 %	90.1	95.4	98.0	98.5	98.8
静置开始	混悬液	混悬液	略有沉淀	明显有沉淀	明显有沉淀

由上述试验可知，木酚素浓缩液水沉过程中，在除去水溶性杂质的同时，目标成分—亚麻木酚素随液相体积变化沉降率有显著改变，呈负相关（参见图1）。但当缩小到一定程度时，其沉降率相对降低。综合考虑，确定每毫升相当于2克饼的体积为最好控制指标。

（3）脱脂试验：取木酚素水沉膏60克，平均分作6份，每份10克。其中一份测定脂肪含量（26.1%）。其余5份每份加入二倍重量，不同浓度的酒精。搅拌30分钟脱脂。过滤，收集沉淀，滤液回收溶剂。再脱脂一次。70℃以下真空干燥。用索氏提取器测定脂肪含量，计算脱脂率。结果如表2：

表2 脱脂数据表

序号	1	2	3	4	5	6
酒精浓度 %	-----	80	85	90	95	99
脱脂前脂肪 %	26.1	-----	-----	-----	-----	-----
脱脂后脂肪 %	-----	21.1	13.9	8.6	5.2	5.1
脂下降 %	-----	5.0	12.2	17.5	20.9	21.0
脱脂率 %	-----	19.2	46.7	67.0	80.1	81.2

由上述试验可知，木酚素用酒精脱脂过程中，同等体积情况下，脂肪随酒精浓度提高脱除更彻底（参见图2）。但当达到一定浓度时，脱除趋缓。综合考虑，生产时最好采用95%浓度的酒精。

（4）吸附解吸试验：根据相关资料介绍，大孔树脂对亚麻木酚素有较好的吸附作用，并可由适宜溶剂洗脱。本发明选用大孔树脂 HTP—100 作吸附材料，吸取目标成份；用纯化水洗除水溶性杂质，洗至用精密 PH 试纸检验为中性；用适当浓度酒精（30%，40%，50%）分别作洗脱剂洗脱目标成份；用高效液相色谱仪监测洗脱过程。结果如下（参见表3、图3、图4）：

a. 纯化水洗至中性，未检出目标成份；

b. 用 30%的酒精洗脱时，目标成份出峰分散，收集液体积大，达 10 倍柱体积以上；

c. 用 40%的酒精洗脱时，目标成份出峰比较集中，收集液为 2.5—3 倍柱体积；

d. 用 50%的酒精洗脱时，目标成份出峰比较集中，收集液为 2—2.5 倍柱体积，但杂质相对增加。

表3 洗脱情况表

序号	出峰	收集体积
1) 纯水洗脱	未 检 出	无
2) 30%酒精洗脱	出峰分散	10 以上
3) 40%酒精洗脱	出峰集中	2.5—3 倍
4) 50%酒精洗脱	出峰集中	2—2.5 倍

根据以上实验，综合考虑，可选定 40%的酒精水溶液为生产用洗脱剂，对洗脱过程用高效液相色谱仪进行跟踪监控，可得知洗脱过程目标成份浓度变化。试

验情况如下（参见表 4、图 5）：

取脱脂膏 10 克，加入 20ml 5Mol/L 氢氧化钠溶液，缓缓搅拌，待完全溶解，放置 2 小时，中途间歇搅拌，加 2Mol/L 盐酸溶液，调节 pH 至 6，注入装有 800ml HTP—100 大孔树脂的层析柱中。用纯化水洗除水溶性杂质，并洗至用精密试纸检验 pH 为 7 时，改用 40% 的酒精继续洗脱，用高效液相色谱仪监测目标物质，记录数据。

表 4 40% 酒精洗脱浓度变化表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
洗脱体积	0	150	300	450	600	750	900	1050	1200	1350	1500	1650	1800	1950	2100
浓度	0.	3.7	6.6	7.2	7.1	6.7	6.2	5.2	4.5	3.6	2.8	2.2	1.5	0.6	0.0

用本发明方法制得的亚麻木酚素，产品质量达到表5所列：

表5 产品质量标表

色 泽	浅黄白色
外观形态	粉末状
气 味	味微苦，有特殊香味
水 分	4.4%
总灰分	1.92%
卫生指标	符合保健（功能）食品通用标准
主含量	86.82%

经计算，产品总收率为：19%。

由以上可知，本发明为亚麻木酚素精制提取方法，它以亚麻籽为原料，采用专门研发的水沉、脱脂和柱吸附纯化的方法纯化精制木酚素，经过半年多的试生产，产品含量稳定，所需设备简单，在一般的条件即可生产，原料充足，可实现低成本工业化生产亚麻木酚素的目的，同时使得产品含量提高，且油脂含量大幅

下降。

附图说明

图1是水沉曲线图；

图2是脱脂曲线图；

图3是40%酒精洗脱组份图谱；

图4是50%酒精洗脱组份图谱；

图5是40%酒精洗脱液浓度变化曲线图。

具体实施方式

本发明的亚麻木酚素精制提取方法，其工艺步骤是：

(1) 提取：以亚麻科植物亚麻 (*Linum usitatissimum* L.) 干燥成熟种子冷榨去油后的干饼为原料，粉碎后投入提取罐中，加入重量份为所述原料4—6倍量的酒精，酒精浓度70%，提取罐夹套通蒸汽加热，在50℃—60℃温度下每次循环提取2小时，共提取三次，合并提取液，过滤；

(2) 浓缩：将所述过滤的提取液进行浓缩，至出现混浊，得浓缩液；一种具体做法是：在浓缩罐中进行，浓缩罐夹套通蒸汽加热、罐内抽真空，即启动真空泵抽真空，打开浓缩罐的进料阀开始进料，进料不得超过下视镜的2/3处。打开蒸汽阀门进行加热浓缩，回收酒精。在浓缩过程应经常观察罐内的变化，如发现有跑料先兆，应及时调整蒸汽和真空度的大小。浓缩到规定的体积（或婆美度）时必须出料。

(3) 水沉：将浓缩液室温静置12小时至24小时，进行沉降；过滤，收集沉淀，得沉淀膏；滤液入污水池处理；

(4) 脱脂：按沉淀膏:酒精的重量比为0.8—1.2:2的比例加入浓度95%的酒精，搅拌30分钟，进行脱脂；过滤，收集沉淀；再重复一次上述操作，进行二次脱脂，得脱脂物；

(5) 吸附解吸（层析）：取脱脂物，加入4.5mol/L—5.5 mol/L氢氧化钠溶液，搅拌待完全溶解，静置水解2小时；再加入1.5mol/L—2.5mol/L盐酸溶液，调

节pH为5.8—6.2，然后将溶液缓缓注入HTP—100大孔树脂柱中，用纯化水洗除水溶性杂质，并洗至用pH试纸检验pH为7时，改用35%—45%的酒精继续洗脱；收集三倍柱体积酒精解析液，再用95%浓度酒精洗去脂溶性杂质；

(6) 浓缩：将洗脱液浓缩至18~20婆梅，回收乙醇，得浓缩物料；具体做法可与步骤(2)相同；

(7) 干燥：用喷雾法干燥浓缩物料，得喷雾干粉。具体做法可以是：

- a、开启喷雾干燥塔，预热塔体，30分钟后，塔内升至设定温度开始喷雾；
- b、将物料过100目不锈钢筛网，用真空吸入预热器，开启搅拌，有必要的可开蒸汽对物料保温；
- c、喷雾过程中，启动空压机，同时启动脉冲开关及振击器，让喷雾干粉落入PE袋内；
- d、当喷雾接近喷完时，在桶内加50%的酒精，以排除莫诺泵、喷嘴及管道内的物料。喷干完毕，按顺序关机。

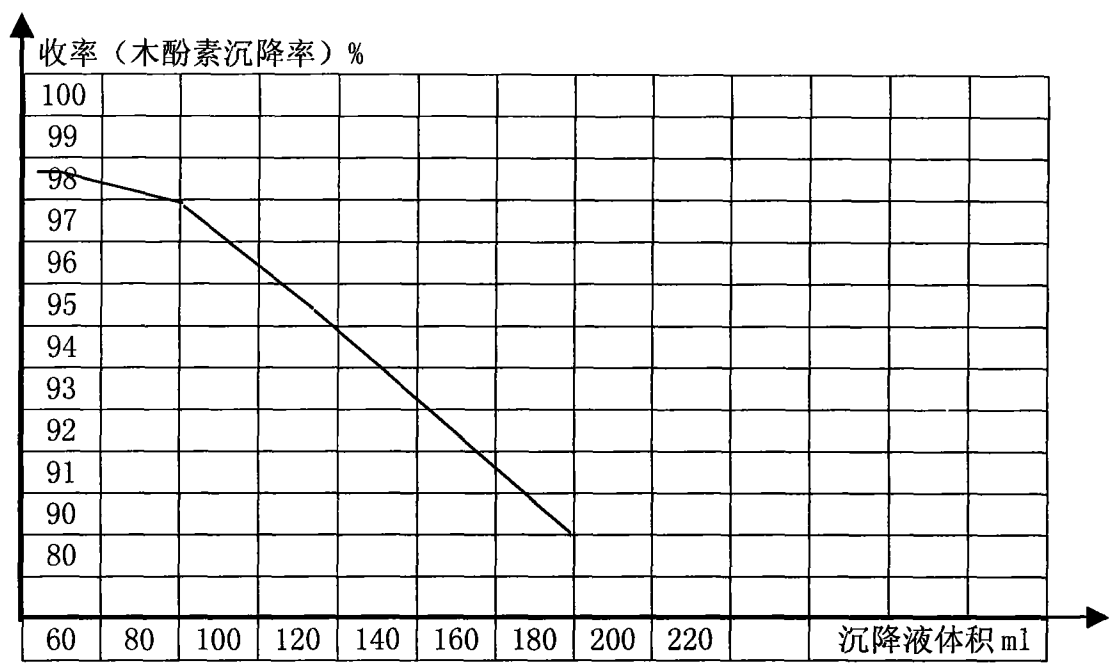


图 1

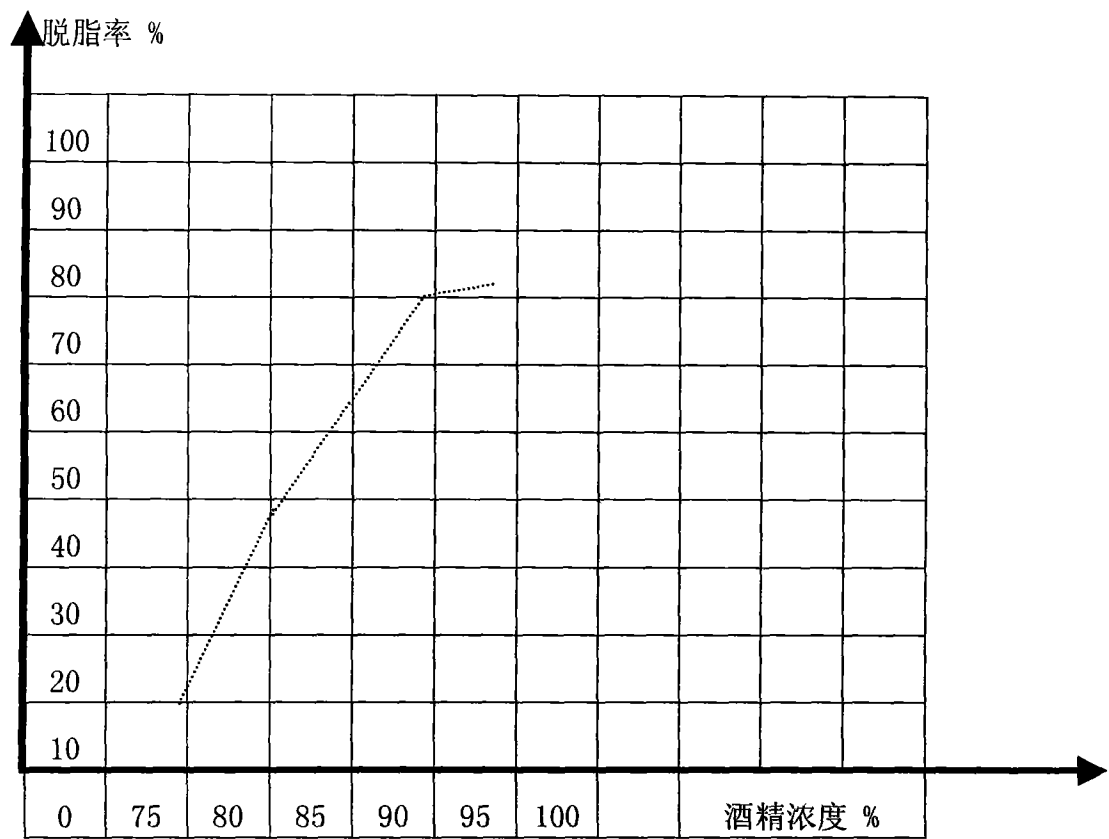


图2

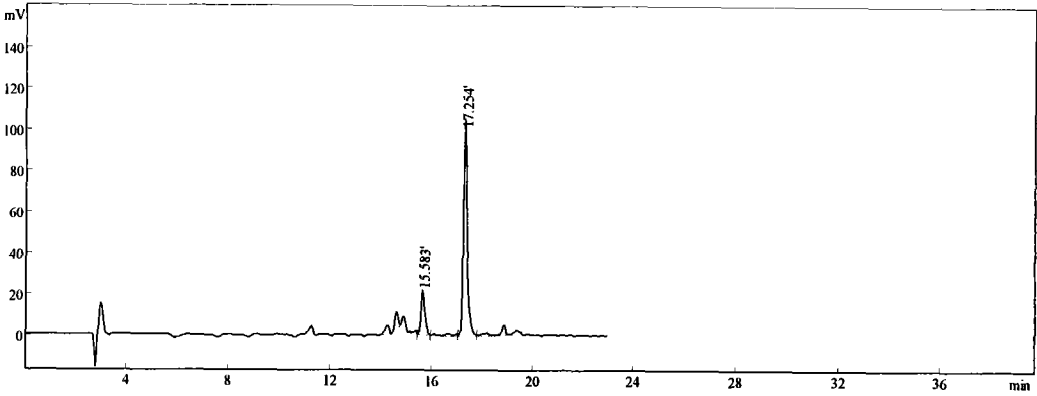


图 3

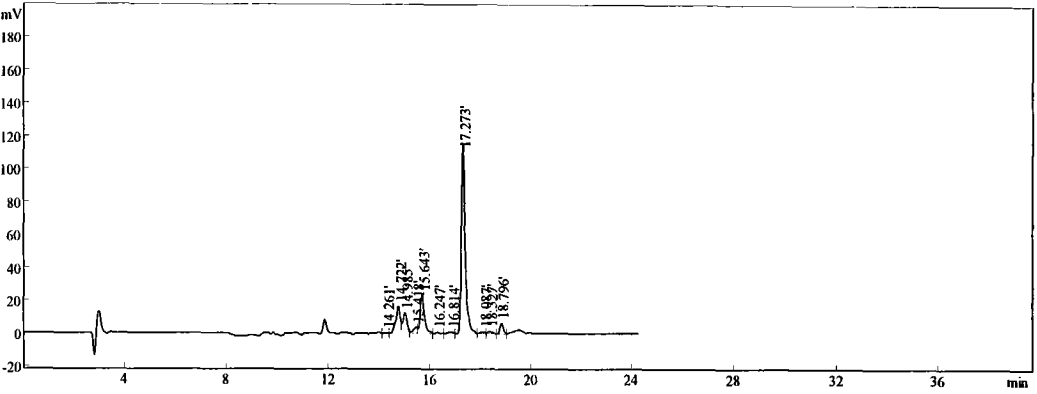


图 4

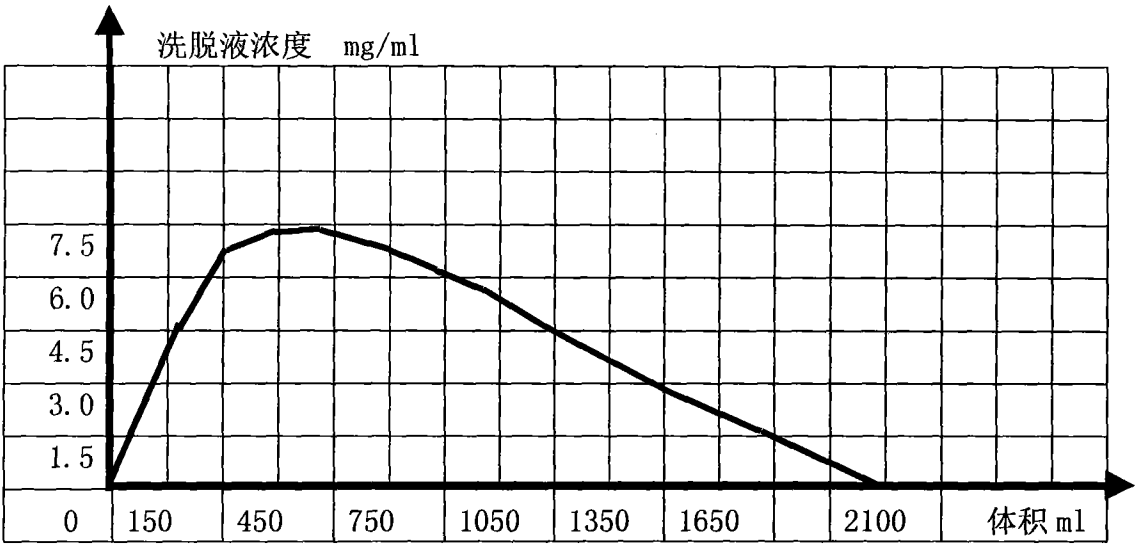


图 5