

文章编号:1673-1689(2006)03-0093-05

亚麻籽粘质物的脱除工艺

张文斌, 许时婴

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:以亚麻籽为原料,研究了热水浸泡法脱除亚麻籽粘质物的影响因素。以粘质物脱除率与其粘度的乘积——粘性脱除率为指标,通过正交实验确定了各因素的合适水平:温度 70 ℃、pH 6.0、料水质量体积比 1 g : 7 mL、时间 60 min、脱粘次数 4 次。采用体积分数 70% 的乙醇沉淀粘质物得到粗亚麻籽胶,粗亚麻籽胶中多糖和蛋白质的质量分数分别为 65.4% 和 8.50%。热水浸泡法工艺简单,粘质物脱除率达到 74.0%,粘性脱除率达 16.7%,提取的粘质物可以通过进一步纯化制备亚麻籽胶,而脱粘的亚麻籽可以进一步仁壳分离,分别提取亚麻籽油和木酚素。

关键词:亚麻籽粘质物;亚麻籽胶;浸提;粘性脱除率;单糖组成

中图分类号:S 563.2

文献标识码:A

Study on Demucilage Process of Flaxseed

ZHANG Wen-bin, XU Shi-ying

(School of Food Science and Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Factors affecting demucilage of flaxseed with warm water were studied using orthogonal experimental design method. The product of yield and static viscosity of the extract, demucilage ratio, as the comprehensive index, to evaluate different levels of each factor. Results showed that optimum demucilage conditions were as follows: temperature 70 ℃, seed-water ratio 1 : 7 (w/w), pH 6.0, soaking duration 1h and soaking times 4. Extract of flaxseed was precipitated by ethanol with a final concentration 70% (v/v) and the precipitate was dried as the crude flaxseed gum. Content of major components of crude flaxseed gum, i. e., polysaccharide and protein were determined as 65.4% and 8.50% respectively. In this study, 74.2% of mucilage was separated from flaxseed by soaking and demucilage ratio reached 16.7%. This simple water soaking process layed a good foundation not only for preparation of flaxseed gum from mucilage but also for fractionation of flaxseed to extract lignan and oil.

Key words: linseed mucilage; flaxseed gum; extraction; demucilage ratio; constituent monosaccharide

亚麻(*Linum usitatissimum*)俗称胡麻,主要种植在加拿大、中国、阿根廷、美国、印度及西亚的温

带地区。我国亚麻籽产量占世界总产量的 20% 左右,居世界第二位,亚麻主产区为内蒙、宁夏、甘肃、

收稿日期:2005-01-12; 修回日期:2005-04-10.

作者简介:张文斌(1979-),男,安徽六安人,食品科学与工程博士研究生.

万方数据

新疆、山西和陕北等地。

亚麻籽表皮附着了一层植物胶质,即亚麻籽胶,其质量分数为 9%~11%^[1],是亚麻籽粘质物的主要成分。亚麻籽胶具有较高的粘度,保湿和持水能力较强,有一定的乳化能力,溶液呈弱胶凝性,是一种性能与阿拉伯胶相似的天然高分子胶。亚麻籽中还含有大量的 ω -3 脂肪酸、 ω -6 脂肪酸和 α -亚麻酸,是功能性油脂的来源^[2]。直接以亚麻籽为原料制油时,压榨或浸出的毛油中含有大量磷脂及胶质,降低了亚麻籽油的质量,在使用之前必须脱胶精制。在制油前先从亚麻籽中脱除粘质物,不仅可以提高亚麻籽油的质量,也可以增加亚麻籽的综合利用率和附加值。

亚麻籽脱粘目前主要有干、湿两种方法。干法是将亚麻籽与少量水混合,平衡 5 min,然后在改进的大米脱壳机上碾磨 5 min,就可以得到直径 0.5~1.5 mm 的粘质物团块,经过筛分 and 风力分级可以脱除亚麻籽中的粘性部分^[3]。该法工艺简单,但是粘质物脱除率不高,而且往往造成亚麻籽壳或仁的一定损失。对于不同来源的亚麻籽,干法的适用性不及湿法好。湿法一般以脱脂饼粕或亚麻籽为原料,采用水或加压蒸气来脱除亚麻籽胶。Fedeniuk 等人^[4]研究发现,亚麻籽胶的脱除率和蛋白质含量受温度和原料性质的影响,低温可以得到纯度高的胶,但产率低;升高温度会增加胶的产率,但同时也增加胶中蛋白质的含量。研究还发现以亚麻籽粕为原料脱除的胶比以种籽为原料脱除的胶的蛋白质含量高。王惠芳等^[5]探讨了不同原料中脱除亚麻籽胶的工艺,认为以亚麻籽为原料直接脱除的工艺最为理想。

Cui 等人^[6]以亚麻籽为原料,研究了湿法脱粘的影响因素,利用响应面分析确定了亚麻籽脱胶的最佳方案:温度 85~90 °C, pH 6.5~7.0,料水比 1 g : 1 mL。温度、pH 值对胶的产率和质量有明显的影响,而料水比是次要的因素。此外,Wanasundara 等人^[7]研究了化学法(NaHCO_3)和酶法(纤维素酶、果胶酶)对亚麻籽脱粘的效果。叶垦等^[8]进行了热水浸泡脱除亚麻籽胶的中试研究,平均粘质物脱除率达到 6.26%。

随着亚麻籽胶在食品、医药、化妆品、造纸、烟草及印染等行业的应用逐渐拓宽,其市场前景日益广阔。作者以亚麻籽为原料,研究影响浸泡法脱除亚麻籽粘质物的因素,确定粘性脱除率最大的脱粘工艺参数,并对粗胶组成特性进行分析。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

亚麻籽:新疆昌吉绿旗生物制品有限责任公司提供;标准单糖:Sigma 公司产品,其他化学试剂均为分析纯;Agilent 6890 气相色谱仪:安捷伦技术(中国)有限公司产品。

1.2 方法

1.2.1 亚麻籽胶质量分数的测定 按照 Bhatta 法^[9]及 Mazza 法^[10]并进行了改良。以 1 g : 20 mL 的料水比投料,在 100 °C 下搅拌 6~8 h,绢布(400 目)过滤,滤过液真空浓缩,加乙醇至最终体积分数为 70%,5 °C 下静置 1 h,分离上清液和沉淀,沉淀冷冻干燥,称重,计算其在亚麻籽中的质量分数(以干基计,下同)。

1.2.2 亚麻籽粘质物脱除工艺

1) 温度对亚麻籽粘质物脱除的影响 称取 40 g 亚麻籽 5 份,按料水比 1 g : 7 mL 加水,调 pH 值为 6.0,分别于 40,55,70,85,100 °C 条件下浸泡 60 min。以绢布分离籽液,脱粘亚麻籽加水与调 pH 值同上,再次浸泡,分离籽液,共浸泡 4 次后合并粘质物,真空浓缩,50 °C 下真空干燥,称重,计算粘质物脱除率。

粘质物脱除率 = (粘质物质量 / 亚麻籽质量) × 100%。

2) pH 值对亚麻籽粘质物脱除的影响 称取 40 g 亚麻籽 5 份,按料水比 1 g : 7 mL 加水,调温度 70 °C,分别于 pH 2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0 下浸泡 60 min,余下操作同上,共重复 4 次,计算不同 pH 值条件下的粘质物脱除率。

3) 正交实验 根据前面实验的结果,设计 $L_{16}(4^5)$ 正交实验进行工艺参数优化。称取 40 g 亚麻籽,在温度、pH、料水比、时间和次数不同水平的条件下分别脱粘,得到的浸提液经绢布过滤,真空浓缩,50 °C 真空干燥,然后称重计算粘质物脱除率。

1.2.3 粘质物粘度测定 亚麻籽粘质物溶解在 0.01 mol/L NaCl 溶液中,配制质量分数 0.1% 的溶液,在 60 °C 下充分溶解,冷却至 25 °C,用奥氏粘度计测定粘度,空白为 0.01 mol/L NaCl 溶液。粘性脱除率 = 粘质物脱除率 × 质量分数为 0.1% 粘质物溶液的粘度 × 100%。

1.2.4 粗亚麻籽胶单糖组成 优化条件下脱除的粘质物样品适当浓缩后加入乙醇至最终体积分数 70%,充分搅拌后静置,然后绢布过滤得沉淀部分,冷冻干燥即得粗亚麻籽胶。称取 20 mg 粗亚麻籽

胶,用 2 mol/L 三氟乙酸溶液在 121 ℃水解 1 h,过滤,减压蒸馏,以去离子水洗涤 3 次去除三氟乙酸。45 ℃下真空干燥 2 h 后,准确加入肌醇六乙酸酯(内标)5.0 mg、盐酸羟胺 30 mg、吡啶 1.0 mL,超声处理使充分溶解,90 ℃保温 0.5 h,然后加入 1.0 mL 乙酸酐,在 90 ℃下再保温 0.5 h 进行衍生化。采用岛津 GC 14A 气相色谱仪,OV 1701 毛细管柱(30 m×320 μm×0.25 μm),程序升温为 150 ℃,1 min→10 ℃/min 至 190 ℃,3 ℃/min 升温至 240 ℃,20 min。进样 0.2 μL,分流比 30:1,汽化室 250 ℃,FID 检测器 250 ℃。

1.2.5 粗亚麻籽胶多糖质量分数的测定 采用重量法^[11]。

1.2.6 粗亚麻籽胶蛋白质质量分数的测定 总蛋白质质量分数的测定:凯氏定氮法;结合蛋白质质量分数的测定:称取 1 g 胶样溶于 100 mL 热水中,冷却后加入 Sevag 试剂 60 mL,于分液漏斗中充分振荡,静置 30 min 分层,放出油相(下层),上层加入 50 mL Sevag 试剂继续振荡并静置分层,重复上述操作 5 次。将水相(上层)完全转移至凯氏烧瓶中,蒸去有机溶剂和少量水分至体积 10 mL 左右,加入硫酸铜、硫酸钾和浓硫酸,消化定氮。

游离蛋白质质量分数 = (粗蛋白质质量分数 - 结合蛋白质质量分数)

2 结果与讨论

2.1 亚麻籽脱粘工艺的确定

2.1.1 温度、pH 单因素试验 亚麻籽脱粘的目的在于脱除粘质物,使亚麻籽更好地用于制油或提取生物活性成分。在尽量提高粘质物脱除率的同时,希望较好地保留亚麻籽胶的功能性质。粘度是亚麻籽胶用于增稠、提高乳化稳定性的重要基础,所以这里用粘质物粘度与粘质物脱除率的乘积——粘性脱除率来综合反映粘质物的脱除率和粘质物的品质,从而评判各因素的重要性和最适水平。温度和 pH 单因素试验的粘性脱除率测定结果如图 1 和图 2 所示。

图 1 表明,70 ℃时得到的粘性脱除率高于其他温度下的结果。考虑到高温长时浸泡对亚麻籽胶的质量可能有不利的影响,而且蛋白质溶出较多,排除了 100 ℃的脱粘条件^[9]。低温下虽然粘性脱除率偏低,但是延长浸泡时间可以提高粘质物脱除率,而且低温对粗胶质量有利,因而选择 40—85 ℃范围进行正交优化。

在 pH 单因素试验中得到的粘性脱除率高于其他 pH

值条件下的结果,且需要引入的酸碱减少,对提高粗胶质量和降低工艺成本都有利,因而选择 pH 3.0~7.5 范围进行正交优化。

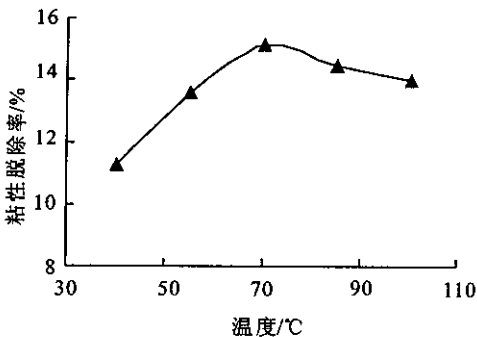


图 1 温度对亚麻籽粘性脱除率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on demucilage of flaxseed

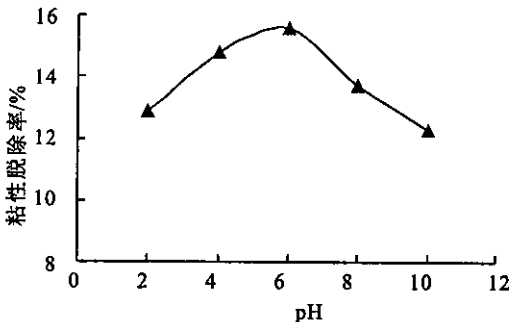


图 2 pH 值对亚麻籽粘性脱除率的影响

Fig. 2 Effect of pH on demucilage of flaxseed

2.1.2 正交试验 $L_{16}(4^5)$ 正交实验的因素水平如表 1。料水比越高,粘质物脱除率可能越大,但是浓缩能耗也越大,所以料水比选择在 1 g:4 mL~1 g:13 mL 的范围进行优化^[8]。时间和脱粘次数是在初试的基础上确定的。表 1 列出了各批实验的粘质物脱除率与粘质物粘度,计算了粘性脱除率。

极差分析的结果如图 3 所示。各因素的主次顺序为:温度>脱除次数>pH>脱除时间>料水比,其中温度和脱粘次数对于亚麻籽脱粘的影响非常显著,而 pH、料水比和时间的的影响则较小,这与表 2 中方差分析结果是一致的。各因素的影响显著性差异较大,可能与温度、时间和料水比等选取的水平有关,但也说明了温度和脱粘次数两因素的重要性。图 3 表明各因素最佳组合是:温度 70 ℃,脱除次数 4 次,pH 6.0,时间 60 min,料水比 1 g:7 mL。

Cui 等人^[6]对亚麻籽胶的提取条件进行了响应面分析,认为最佳工艺参数为温度 85~90 ℃,pH 6.5~7.0,料水比 1 g:13 mL。但是实际生产中可以考虑增加脱除次数,从而可以降低一次浸提的料水比,提高粘质物的脱除率。此外,从表 1 可以看出,低脱粘温度下得到的粘质物粘度较高,粘质物

脱除率则较低。增加脱除次数将增加粘质物脱出率,但也增加了脱除工艺的时间。与温度、脱除次数、时间和料水比相比,pH 值对粘质物的粘度表现

出更大影响,在接近中性的 pH 值下脱除的粘质物粘度较大。

表 1 热水浸泡法脱除亚麻籽粘质物的 $L_{16}(4^5)$ 因素水平表

Tab. 1 Factors and levels of orthogonal design $L_{16}(4^5)$ for demucilage of flaxseed with water

实验号	因素与水平					粘质物 脱除率/%	粘质物粘度/ (mPa·s)	粘性 脱除率/%
	温度/ ℃	pH 值	料水比/ (g : mL)	时间/ min	脱除 次数			
1	1(40)	1(3.0)	1(1 : 4)	1(30)	1	0.57	1.46	0.83
2	1	2(4.5)	2(1 : 7)	2(60)	2	2.52	1.81	4.56
3	1	3(6.0)	3(1 : 10)	3(90)	3	3.63	1.94	7.04
4	1	4(7.5)	4(1 : 13)	4(120)	4	3.21	1.88	6.03
5	2(55)	1	2	3	4	7.13	1.39	9.91
6	2	2	1	4	3	4.85	1.81	8.78
7	2	3	4	1	2	5.49	1.50	8.24
8	2	4	3	2	1	1.9	1.79	3.40
9	3(70)	1	3	4	2	9.99	1.38	13.79
10	3	2	4	3	1	6.42	1.53	9.82
11	3	3	1	2	4	10.07	1.66	16.72
12	3	4	2	1	3	7.89	1.74	13.73
13	4(85)	1	4	2	3	11.4	1.31	14.93
14	4	2	3	1	4	9.97	1.46	14.56
15	4	3	2	4	1	6.29	1.62	10.19
16	4	4	1	3	2	6.89	1.63	11.23

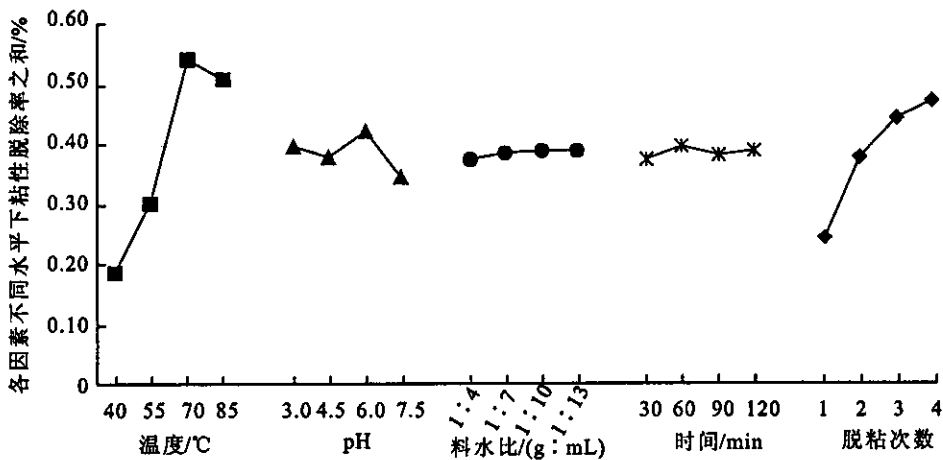


图 3 $L_{16}(4^5)$ 正交实验极差分析

Fig. 3 Experimental results for orthogonal experiments

表 2 正交实验的方差分析

Tab. 2 Variance analysis for orthogonal experiments

方差来源	平方和	自由度	均方
温度	216.11	3	72.04
pH	8.01	3	2.67
料水比	0.31	3	0.10
脱除时间	0.71	3	0.24
脱除次数	78.90	3	26.30
总和	300.04	15	20.27

作者按照改良的 Bhattya 法^[9]及 Mazza 法^[10]测定了粘质物和粗亚麻籽胶的质量分数,同时测定了粗亚麻籽胶的粘度,结果见表 3。粗亚麻籽胶溶液的粘度为 1.46 mPa·s,说明长时间高温作用对亚麻籽胶的性能是不利的。以总粘质物含量为基准时,优化的脱粘条件下的粘质物脱除率达到 74.0%,说明所确定的脱粘工艺对亚麻籽粘质物的浸出率较高。

2.2 粗亚麻籽胶组成特性

亚麻籽胶表现出粘度较大、保湿和持水能力较

强、有一定乳化能力、溶液呈弱胶凝性等功能特性与其组成特性是密切相关的。对优化的脱粘条件下所得粘质物进行乙醇沉淀得到了粗亚麻籽胶产品,测定了粗胶中的多糖和蛋白质质量分数分别为 65.4%和 8.50%,其中结合蛋白质和游离蛋白质质量分数分别为 6.04%和 2.46%。

表 3 亚麻籽粘质物的组成与性质

Tab. 3 Composition and property of linseed mucilage			
组成	质量分数/ %	粘度/ (mPa·s)	乙醇中 溶解性
粘质物	13.6	1.21	部分沉淀
粗亚麻籽胶	10.3	1.46	沉淀
小分子	3.5	未测定	溶解

粗胶中多糖质量分数较陈海华等^[12]测定的结果稍低,这与亚麻籽原料的来源和亚麻籽胶制备纯化方法等有关。亚麻籽胶中的多糖,特别是中性多糖对于亚麻籽胶的粘度具有较大的关系,在中性 pH 值条件下脱除粘质物进而纯化制备亚麻籽胶可以获得中性多糖质量分数较高的亚麻籽胶。中性多糖的单糖组成中木糖质量分数最高,因而木糖质量分数高的粗胶可望具有较大的粘度。从粗胶的单糖组成分析结果来看,木糖的质量分数最高而岩藻糖的质量分数最低,因而中性多糖质量分数可能较高。各单糖的定性是根据标准单糖的保留值确定的(结果见图 4),而定量是根据标准单糖与内标的峰面积计算出各单糖的校正因子而后换算得到的,样品中各单糖的质量分数如表 4 所示。

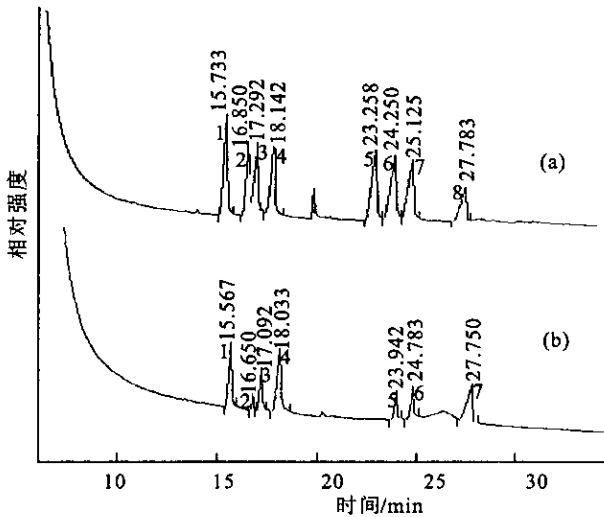
表 4 粗亚麻籽胶的单糖组成

Tab. 4 Constituent monosaccharides of crude flaxseed gum		
单糖	校正因子	质量分数/%
鼠李糖	2.196	20.32
岩藻糖	1.778	3.98
阿拉伯糖	1.943	16.65
木糖	1.966	35.76
葡萄糖	1.848	10.16
半乳糖	1.849	13.13

参考文献:

[1] Mahdi Kadivar. Studies on integrated processes for the recovery of mucilage, hull, oil and protein from solin (low linoleic acid flax)[D]. Saskatoon:University of Saskatchewan, 2001.

[2] 狄济乐. 亚麻籽作为一种功能食品来源的研究[J]. 中国油脂,2002,24(4):55—58.



1. 鼠李糖;2. 岩藻糖;3. 阿拉伯糖;4. 木糖;5. 葡萄糖;6. 半乳糖;7. 内标

(a) 为标准样品;(b) 为亚麻籽胶样品

图 4 粗亚麻籽胶的单糖组成

Fig. 4 Constituent monosaccharides of crude flaxseed gum

粗亚麻籽胶中含有质量分数为 8.50%的总蛋白质,其中有 6.04%以结合蛋白质的形式存在。这些蛋白质对于亚麻籽胶的乳化能力有着重要贡献。Garden J. A. 等^[13]研究了粗亚麻籽胶中蛋白质质量分数与其乳化能力之间的关系,发现总蛋白质质量分数为 12%的粗胶乳化能力较纯化后的亚麻籽胶(蛋白质质量分数为 5%)乳化能力强。因此,粗胶纯化时要避免去除蛋白质,保持较好的乳化能力。

3 结 论

亚麻籽脱粘工艺的研究表明:温度和脱粘次数对粘性脱除率影响非常显著,而 pH、时间和料水比影响较小。脱粘的优化工艺条件为:温度 70 ℃,脱粘次数 4 次,pH 6.0,时间 60 min,料水比 1 g : 7 mL。

优化脱粘条件下得到的粘质物体积分数 70%乙醇的沉淀为粗亚麻籽胶,其中多糖质量分数 65.4%,由木糖、鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖和岩藻糖组成,单糖中以木糖质量分数最高。此外,粗亚麻籽胶总蛋白质质量分数 8.50%,结合蛋白质质量分数为 6.04%,这使亚麻籽胶具有较好的乳化和起泡能力等功能性质。

[3] Lutterodt D G. Inhibition of gastrointestinal release of acetylcholine by quercetin as possible mode of action of *Psidium guajava* leaves [J]. **Journal of Ethnopharmacology**, 1989,24: 235—247.

[4] Bhati A. . Terpene chemistry: A preliminary study of the new sesquiterpene isolated from the leaves of guava, *Psidium guajava* [J]. **Perfume Essential Oil Record**, 1967, 58: 707—709.

[5] 刘大川,汪海波. 大豆胚芽中大豆皂甙、异黄酮甙的提取工艺研究 [J]. **食品科学**,2000,21(10):28—31.

[6] 严守雷,王清章,彭光华. 藕节中总酚含量的福林法测定 [J]. **华中农业大学学报**,2000, 22(4):412—414.

[7] Harborne J B. *Plant Phenolics* [M]. New York: Academic Press, 1989.

[8] 赵文军,吴雪苹,王旭. 葡萄籽中低聚原花青素提取条件的研究[J]. **食品科学**,2004,25(2):117—120.

[9] 戚向阳,黄红霞,巴文广. 苹果中原花青素提取工艺的研究[J]. **食品工业科技**,2003,24(3):63—65.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 97 页)

[3] Kitahara Koji, Ookita Kazumi, Kobayashi Yoshimi. Recovery of viscous substances from seeds by non-extractive process [P]. **日本专利**;JP 03179001 A 25, 1991—06—30.

[4] Fedeniuk R W, Biliaderis C G, Composition and physicochemical properties of linseed (*Linum usitatissimum* L.) mucilage[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1994, 42(2): 240—247.

[5] 王惠芳,尉蕊仙. 亚麻籽中提取亚麻胶的工艺探讨[J],**西部粮油科技**,2002,(5):23—24.

[6] Cui W, Mazza G, Oomah B D. Optimization of an aqueous extraction press for flaxseed gum by response surface methodology[J]. **Lebensmittel Wissenschaft and Technologie**, 1994, 27(4): 363—369.

[7] Wanasundara P K, Shahidi F. Removal of flaxseed mucilage by chemical and enzymatic treatments[J], **Food Chemistry**, 1997, 59(1): 47—55.

[8] 叶垦,张铁军,张存芳. 用浸提法提取亚麻籽胶的中试研究[J]. **中国油脂**,2001,26(4):8—9.

[9] Bhattu R S. Further compositional analyses of flax: mucilage, trypsin inhibitors and hydrocyanic acid[J]. **JAACS**, 1993, 70,(9): 899—904.

[10] Mazza G, Biliaderis C G. Functional properties of flax seed mucilage[J]. **J Food Sci**, 1989, 54(5): 1302—1305.

[11] 陈海华,许时婴. 亚麻籽胶中多糖含量的测定[J]. **粮食加工与食品机械**,2003,11:116—117.

[12] 陈海华,许时婴,王璋. 亚麻籽胶化学组成和结构的研究[J]. **食品工业科技**,2004,25(1),103—105.

[13] Garden J A. Flaxseed gum: extraction, characterization, and functionality[J]. **Dissertation Abstracts International**, 1993, 55(5): 17—20.

(责任编辑:朱 明)