

酸性浸润干燥辅助低水耗水代法提取亚麻籽油工艺

张文斌^{1,2,3}, 彭怀云³, 杨瑞金^{1,2,3}, 华 霄^{1,2,3}, 赵 伟^{1,2,3}

(1.江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 无锡 214122; 2.江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 无锡 214122; 3.江南大学食品学院, 无锡 214122)

摘 要:为解决传统水代法提取亚麻籽油过程中乳状液生成过多,耗水量大等问题,该文在低料液比1:2.5 kg/L的条件下,探究了水代法提取亚麻籽油的工艺。结果表明,酸浸润预处理通过影响亚麻蛋白的溶解度,有效提高水代法中的清油得率,由未处理时的18.95%±0.91%提升至83.27%±0.67%。水代法提取亚麻籽油的工艺优化结果为:pH值9.0、温度50℃、料液比1:2.5 kg/L、提取时间2 h。在此条件下,清油得率为82.88%±0.30%。在水代法提油后的水相中添加50%原料质量的纯水重复提取渣相后,渣相残油率从3.97%±0.11%降至2.09%±0.04%。剩余乳状液经木瓜蛋白酶破乳后,总清油得率为93.44%±0.29%。水代法得到的亚麻籽油各项指标均符合一级成品亚麻籽油标准。该研究为亚麻籽油的高效提取提供了一种新的思路。

关键词:提取;工艺优化;亚麻籽油;水代法;酸性浸润;乳状液;低水耗

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.06.034

中图分类号: TS229 文献标志码: A 文章编号: 1002-6819(2020)-06-0284-08

张文斌, 彭怀云, 杨瑞金, 华 霄, 赵 伟. 酸性浸润干燥辅助低水耗水代法提取亚麻籽油工艺[J]. 农业工程学报, 2020, 36(6): 284—291. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.06.034 <http://www.tcsae.org>
Zhang Wenbin, Peng Huaiyun, Yang Ruijin, Hua Xiao, Zhao Wei. Technology for aqueous extraction of flaxseed oil with method of lower water consumption by pretreatment of acidic moisture-conditioning plus drying[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(6): 284—291. (in Chinese with English abstract)
doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.06.034 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

亚麻籽又名胡麻籽,是亚麻科的一年生或者多年生草本植物亚麻的种子。根据用途不同,亚麻可分为三类:油用亚麻、纤维用亚麻和油纤两用亚麻^[1]。油用亚麻在中国有600多年的种植历史,是世界十大油料作物之一,是中国八大主要油料作物之一^[2]。亚麻籽含38%~44%的油脂,属于高含油油料作物^[3]。美国心脏协会认为亚麻籽油在预防心血管疾病方面有潜在的作用^[4]。亚麻籽油中含有丰富的不饱和脂肪酸,其中以亚油酸和亚麻酸为主的多不饱和脂肪酸含量高达60%^[5]。亚油酸和亚麻酸是人体必需脂肪酸,在治疗心血管疾病、抑制肿瘤等方面具有一定的功效^[5]。因此亚麻籽油在食品、医药等方面具有巨大的应用前景。

目前亚麻籽油主要通过压榨法、溶剂萃取法或超临界CO₂萃取等方法回收^[6]。热榨和冷榨技术相对比较成熟,由于亚麻籽油含有高浓度的 α -亚麻酸,导致其稳定性较差,容易发生氧化反应,所以工业上通常选择冷榨法提取亚麻籽油^[7],但冷榨法获得的亚麻籽油收率较低,亚麻籽饼粕残油率高。与压榨法相比,溶剂萃取法可以获得较高的产油率,但大量有机溶剂的使用对人体健康和环境极为不利^[8]。公共卫生风险和环

行业寻求一种替代溶剂萃取法的提油技术^[9]。超临界CO₂萃取法是一种环保技术,已被证明可以有效从油籽中提取食用油,但其成本太高,不适合广泛的商业生产^[10]。因此,开发经济、安全的亚麻籽油提取技术具有重要的现实意义。

近年来,水媒法提取植物油以其温和的反应条件,较好的油脂品质和副产物综合利用率高等优点逐渐受到关注^[10],水媒法包括水代法、水酶法和乙醇水提法等^[11]。水作为水媒法提取植物油的媒介,合适的用量对水媒法起着至关重要的作用。韩宗元等^[12]在1:5.04 kg/L的料液比下使用水酶法提取大豆油,得到74.93%的油脂提取率。郭玉宝等^[13]利用水代法提取油茶籽油时,在1:4.5 kg/L的料液比下,油脂得率达到80.28%。在大部分水媒法的研究中,提取时使用的料液比较大,虽然在此料液比下可以获得较高的提油率,但耗水量过多,增加了后续废水处理的成本。然而过低的料液比使得提取过程中浆料过于黏稠,不易离心,不仅不利于油脂从物料中释放出来,也促进了油脂与其他组分如蛋白或其他细胞碎片之间的结合,从而加剧了乳状液的形成,限制了清油得率的提高。因此在水媒法提取油脂的过程中,如何在低水耗的情况下保证高的提油率具有一定的研究意义。

Zhao等^[14]使用水酶法提取亚麻籽油,游离油得率为81.1%,但水酶法用酶量大,一般为原料中蛋白质的1.0%~2.0%,导致生产成本增加。孙红^[15]利用乙醇辅助水相法提取亚麻籽油获得92.73%的游离油得率,但其乙醇用量及提取剂用量偏多,增加了水媒法提取亚麻籽油的成本。水代法是一种不添加酶,直接用水提取油脂的方法^[16],工艺简单,产品品质好,但由于提取过程中乳

收稿日期: 2019-12-08 修订日期: 2020-01-03

基金项目: 国家食品科学与工程一流学科建设项目(JUFSTR20180201);

国家自然科学基金项目(31401635)

作者简介: 张文斌,博士,副教授,主要研究方向为食品酶应用技术。

Email: wbzhang@jiangnan.edu.cn

化现象严重,导致游离油得率不高。目前水代法的研究多侧重于增加物理、化学辅助手段,以提高游离油得率。肖龙艳等^[17]研究了超声辅助水代法提取茶叶籽油,游离油得率为70.79%,但却鲜见有关水代法提取亚麻籽油的研究。水代法提取植物油的过程中,乳状液的产生是不可避免的^[18]。为了进一步提高游离油得率,降低乳状液的生成,可以对原料进行预处理,从而有利于油脂的释放。水代法中常见的预处理有热处理^[19]、微波处理^[20]、蒸汽处理^[21]。Tian等^[22]报道菜籽经过浸泡热处理后,清油得率高达92.22%。因此,根据油料种子的特点,对其进行合适的预处理从而提高产油率具有一定的实际意义。

为了保证亚麻籽油质量,降低耗水量,提高清油得率,减少乳状液的生成,本研究在1:2.5 kg/L的低料液比下采用酸性浸润干燥预处理辅助水代法提取亚麻籽油,并通过水相循环利用实现亚麻籽油的高提取率并且保证了其优良品质。解决了水代法提取亚麻籽油中乳状液生成过多,耗水量大等问题。酸性浸润干燥预处理辅助低水耗水代法为亚麻籽油提取的应用提供理论基础与技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

亚麻籽仁,产自内蒙古呼和浩特清水河县,含水率 $2.41\%\pm 0.09\%$,脂肪质量分数 $59.47\%\pm 0.32\%$,蛋白质量分数 $21.91\%\pm 0.19\%$ 。木瓜蛋白酶(最佳反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值为7,酶活9.1万U/g),南宁庞博生物工程有限公司;中性蛋白酶7 L(最佳反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值为7,酶活8.5万U/g),杰能科(中国)生物工程有限公司;碱性蛋白酶2709(最佳反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值为9,酶活15.7万U/g),会顶生物科技有限公司;碱性蛋白酶2.4 L(最佳反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值为8,酶活16.7万U/g),诺维信(中国)生物技术有限公司;其他常规试剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

DFY-500摇摆式高速中药粉碎机(浙江林大机械公司);LXJ-IIB低速离心机(上海安亭仪器厂);SZC-101自动脂肪测定仪(上海纤检仪器有限公司);KDN-103F自动定氮仪(上海纤检仪器有限公司);压榨机,德州凯力液压机具有限公司;三辊研磨机(常州自力化工机械有限公司);84-1磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)。

1.3 试验方法

酸性浸润干燥辅助低水耗水代法提取亚麻籽油工艺流程见图1。

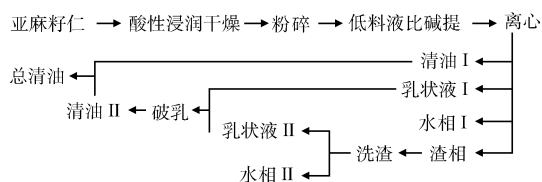


图1 酸性浸润干燥辅助低水耗水代法提取亚麻籽油工艺流程图
Fig.1 Process flow chart of aqueous extraction of flaxseed oil with lower water consumption by pretreatment of acidic moisture-conditioning plus drying

1.3.1 亚麻籽仁预处理工艺

酸性浸润干燥预处理参考 Zhang 等^[23]的方法:取150 g 亚麻籽仁加入1:0.3 kg/L 料液比的0.3 mol/L 的柠檬酸溶液,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下混合调质6 h,然后做干燥处理,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥1 h。干燥后的亚麻籽仁置于通风处晾凉后装于自封袋备用。

浸润干燥预处理:取150 g 亚麻籽仁加入1:0.3 kg/L 料液比的去离子水,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下混合调质6 h,然后做干燥处理,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥1 h。干燥后的亚麻籽仁置于通风处晾凉后装于自封袋备用。

直接干燥预处理:取150 g 亚麻籽仁平铺在烘箱托盘中,待烘箱预热至设定的温度后,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥1 h。干燥后的亚麻籽仁置于通风处晾凉后装于自封袋备用。

1.3.2 水代法提取亚麻籽油

按1.3.1方法对亚麻籽仁进行预处理后,将亚麻籽仁用中药粉碎机及三辊研磨机粉碎得亚麻籽粉。取亚麻籽粉80 g,按料液比1:2.5 kg/L、pH值9.0(2 mol/L NaOH)、温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、提取时间2 h、搅拌速度200 r/min的条件下反应。反应结束后5 000 r/min 离心15 min,得到清油,乳状液,水相和渣相。原料以及渣相中亚麻籽油的质量根据GB 5009.6-2016进行测定,乳状液和水相中亚麻籽油的质量根据AOAC 989.05进行测定。

$$\text{清油得率} = (\text{清油质量} / \text{总油质量}) \times 100\% \quad (1)$$

$$i \text{ 相含油率} = (i \text{ 相油质量} / \text{总油质量}) \times 100\% \quad (2)$$

式中*i*为水相、渣相或乳状液。

$$\text{渣相或水相蛋白分布比例} = (\text{渣相或水相蛋白质量} / \text{总蛋白质量}) \times 100\% \quad (3)$$

1.3.3 水代法提取亚麻籽油的工艺优化

亚麻籽仁经1.3.1中酸性浸润干燥预处理后,探究水代法提取过程中不同因素:pH值、温度、料液比、提取时间对提油率的影响。

提取pH:取80 g 亚麻籽粉,在料液比1:2.5 kg/L、温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、提取时间2 h、搅拌速度200 r/min的条件下,分别于pH值7.0、8.0、9.0、10.0下反应。

提取温度:取80 g 亚麻籽粉,在料液比1:2.5 kg/L、pH值9.0、提取时间2 h、搅拌速度200 r/min的条件下,分别于40、50、60、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应。

提取料液比:取80 g 亚麻籽粉,在温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH值9.0、提取时间2 h、搅拌速度200 r/min的条件下,分别于料液比1:1.8、1:2.0、1:2.5、1:3.0 kg/L下反应。

提取时间:取80 g 亚麻籽粉,在料液比1:2.5 kg/L、温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH值9.0、搅拌速度200 r/min的条件下,分别反应0.5、1、1.5、2.0、2.5 h。

1.3.4 洗渣工艺的研究

亚麻籽粉在最优水代法的工艺条件下进行反应之后,离心收集上层清油、乳状液I和水相I,渣相分别用和水相I同体积的去离子水、水相I、水相I添加50%原料质量的去离子水以及水相I添加1倍原料质量的去离子水在pH值9.0、温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下重复提取1 h。反应结束后离

心得到乳状液相Ⅱ、水相Ⅱ和渣相。乳状液相Ⅱ和水代法提取亚麻籽油获得的乳状液相Ⅰ合并进行破乳。使用和水相Ⅰ同体积的去离子水洗渣后水相残油率根据式(4)进行计算。使用水相Ⅰ、水相Ⅰ添加50%原料质量的去离子水以及水相Ⅰ添加1倍原料质量的去离子水洗渣后水相残油率根据式(5)进行计算。渣相残油率根据式(2)进行计算。

洗渣后水相残油率 =
(水相Ⅰ油质量 + 水相Ⅱ油质量) / 总油质量 × 100% (4)

洗渣后水相残油率 =
(水相Ⅱ油质量 / 总油质量) × 100% (5)

1.3.5 乳状液的破除

冷冻解冻破乳参考迟延娜等^[24]的方法：在-18℃冷冻24 h，40℃条件下解冻1 h，5 000 r/min离心15 min取上层清油计算破乳率。

酶法破乳：取一定量的乳状液加入夹套反应器里进行反应，分别添加不同的酶，在酶对应的最适温度和pH值条件下进行酶解反应2 h。反应结束后，5 000 r/min离心15 min取上层清油计算破乳率。

破乳率 = (清油质量 / 乳状液总油质量) × 100% (6)

总清油得率 = (水代法清油质量 +
破乳清油质量) / 总油质量 × 100% (7)

1.3.6 压榨亚麻籽油的制备

取亚麻籽仁300 g，放入压榨机中，在60 MPa压力下压榨10 min得到毛油^[15]，抽滤后得到压榨亚麻籽油。

1.3.7 亚麻籽油品质分析

水代法制取和破乳所得的亚麻籽油与实验室压榨油一起进行对比分析。采用GB 5009.229-2016测酸值，GB 5009.227-2016测过氧化值，GB/T 5527测折光指数，GB/T 5532测定碘值，共轭二烯值和共轭三烯值参考Koh等^[25]的方法。

1.3.8 数据处理

所有试验均重复3次，使用SPSS软件进行显著性分析，不同字母表示差异显著，并用Origin软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 预处理对亚麻籽油水代法提取率的影响

在低料液比1:2.5 kg/L的提取条件下，不同预处理对亚麻籽油提取率的影响如表1所示。未处理亚麻籽仁的清油得率仅为18.95%±0.91%，而71.29%±1.87%的油脂以乳状液的形式存在，可能由于本试验中使用料液比较低，水代法提取过程中浆料过于黏稠，加剧了乳状液的生成。相比于未处理时的清油得率，直接干燥预处理对于清油得率提升效果不大，而浸润干燥预处理使得清油得率提高至53.17%±1.34%。Xu等^[26]报道过芝麻经过浸润烘烤，经水代法提取后，清油得率从45.85%上升至91.69%。而亚麻籽经过酸性浸润干燥预处理后，清油得率又有了进一步的提升，为83.27%±0.67%，乳状液含油率从71.29%±1.87%降低到6.86%±0.21%。图2为不同预

处理对蛋白在各相分布的影响，可以看出，经过酸性浸润干燥预处理后，水相蛋白含量大幅度减少，从未处理时的66.74%±1.04%降低到了39.78%±0.66%，60.25%±0.44%的亚麻蛋白沉积在了渣相，对比未处理亚麻籽仁，渣相中只有33.34%±0.34%的蛋白。Li等^[27]报道，花生经过烘烤过后，蛋白质严重变性，蛋白质溶解性显著降低，经水酶法提取花生油脂后，渣相蛋白含量显著增多。因此推测酸性浸润干燥这一过程对亚麻蛋白产生了影响，导致其溶解度降低，从而减少了水代法提取亚麻籽油过程中乳状液的生成，提升了清油得率。在以往的研究中，多选择1:5 kg/L或更高的料液比进行反应，防止体系过于黏稠而影响油脂的分离。但由于本研究使用的料液比仅为1:2.5 kg/L，反应体系较黏稠，原料不能充分分散在提取介质中，且渣相中蛋白含量增多，导致了渣相残油率较高，为3.93%±0.17%。

表1 预处理对水代法提取亚麻籽油的影响
Table 1 Effects of different pretreatments on aqueous extraction of flaxseed oil

处理 Treatment	清油得率 Free oil yield/%	乳状液 含油率 Oil content of emulsion/%	水相 含油率 Oil content of aqueous phase/%	渣相 含油率 Oil content of sediment phase/%
未处理 Untreated	18.95±0.91a	71.29±1.87c	5.21±0.14b	3.48±0.20c
干燥处理 Drying	19.21±1.41a	71.96±1.11c	5.09±0.12b	2.47±0.14b
浸润干燥处理 Moisture- conditioning plus drying	53.17±1.34b	38.88±1.67b	5.44±0.12c	1.76±0.14a
酸性浸润干燥处理 Acidic moisture- conditioning plus drying	83.27±0.67c	6.86±0.21a	4.25±0.07a	3.93±0.17d

注：提取温度为60℃，pH值9.0，料液比为1:2.5 kg·L⁻¹，提取时间为2 h；同一列中不同字母表示差异有统计学意义(P<0.05)；下同。
Note: Extraction temperature is 60℃，pH value is 9.0，flaxseed to water ratio is 1:2.5 kg·L⁻¹，extraction time is 2 h；Means in the same column followed by different letters indicate significant differences (P<0.05)，The same as below.

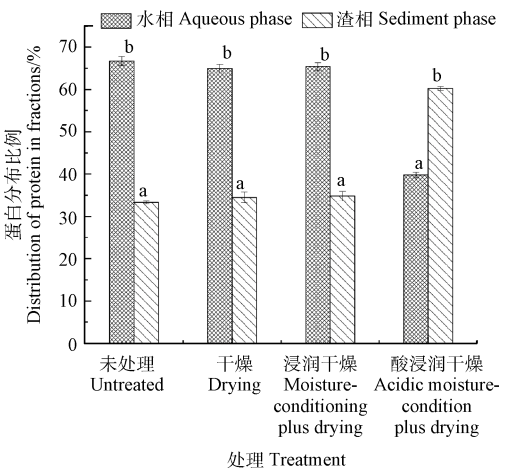


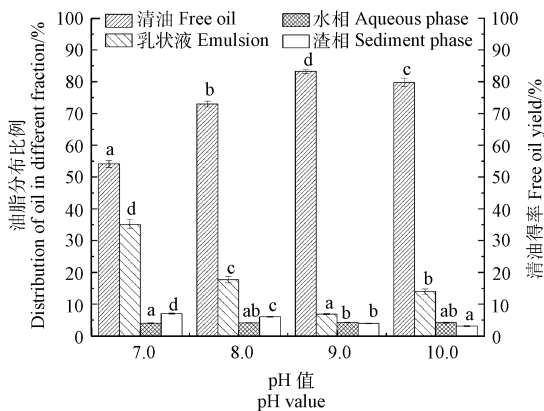
图2 不同处理蛋白在各相分布
Fig.2 Distribution of protein in fractions with different treatments

2.2 水代法提取亚麻籽油的工艺优化

由2.1节得出酸性浸润预处理可以有效提高低水耗水代法提取亚麻籽油的清油得率,因此选择酸性浸润预处理作为最适预处理工艺。接下来针对水代法工艺中pH值、温度、料液比、提取时间4个工艺条件进行优化。

2.2.1 pH值对亚麻籽油提取率的影响

pH值对于水代法提取油料作物中的油脂起着至关重要的作用,通过影响油料蛋白的溶解度影响油脂在各相的分布情况^[28]。从图3可知,随着pH值从7.0增加到9.0,清油得率以及渣相残油率均出现显著性变化。当pH值为7.0时,清油得率仅为54.11%±1.11%,渣相残油为7.05%±0.22%,当pH值升高至9.0时,清油得率升高至83.37%,渣相残油也降至3.93%±0.17%。当pH值继续增加到10.0时,清油得率略有降低,为79.75%±1.34%。亚麻蛋白等电点在4.4~4.6之间^[15],随着pH值的升高,蛋白质的溶解度增大,油脂随着蛋白的溶出而游离出来。当pH值过高,增大了蛋白的溶出,反而加剧了水代法过程中乳状液的生成,导致游离油得率的降低。故选择pH值9.0为水代法提取亚麻籽油较适宜pH值。



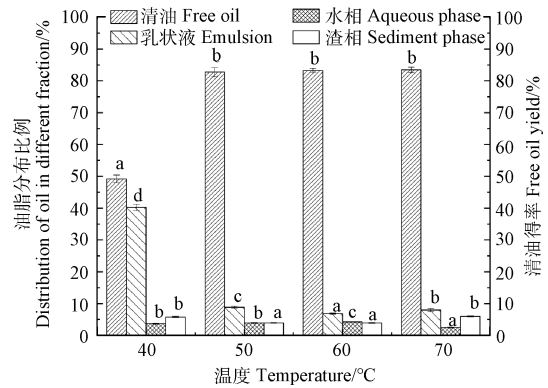
注:提取温度为60℃,料液比为1:2.5 kg·L⁻¹,提取时间为2 h。
Note: Extraction temperature is 60℃, flaxseed to water ratio is 1:2.5 kg·L⁻¹, extraction time is 2 h.

图3 pH值对水代法提取亚麻籽油的影响

Fig.3 Effect of pH value on aqueous extraction of flaxseed oil

2.2.2 温度对亚麻籽油提取率的影响

由图4可知,随着温度的升高,亚麻籽油提取率显著升高,当提取温度为40℃时,清油得率仅为49.22%±1.22%,渣相残油率为5.80%±0.21%。当提取温度升至50℃时,清油得率增加到82.76%±1.44%,渣相残油率也降至3.97%±0.11%。这可能由于温度升高,导致分子运动加剧,体系黏度降低,油脂运动速率加快,使得油脂不易与蛋白产生乳化作用形成乳状液^[16]。当温度继续升高至70℃时,渣相残油率又升高至5.98%±0.19%,可能由于提取温度过高导致蛋白变性,沉积在渣相,截留住了部分油脂导致渣相残油率的升高。且亚麻籽油因含有大量不饱和脂肪酸,在高温下易氧化^[29],因此提取温度不宜过高,选择50℃为较佳提取温度。



注:pH值为9.0,料液比为1:2.5 kg·L⁻¹,提取时间为2 h。

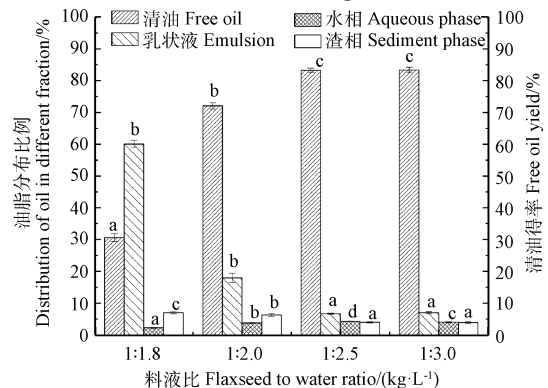
Note: pH value is 9.0, flaxseed to water ratio is 1:2.5 kg·L⁻¹, extraction time 2 h.

图4 温度对水代法提取亚麻籽油的影响

Fig.4 Effect of extraction temperature on aqueous extraction of flaxseed oil

2.2.3 料液比对亚麻籽油提取率的影响

由图5可知,料液比对与亚麻籽油提取率的影响显著。当料液比低于1:2.5 kg/L时,清油得率随着料液比的增加显著提高,渣相残油率也呈现下降趋势。原因可能因为料液比过低时,反应体系过于黏稠,原料不能与提取介质充分接触,油脂不能够完全的从原料中游离出来,从而造成渣相残油率高以及形成大量的乳状液^[30]。当料液比增大到1:2.5 kg/L后,油料能够充分的分散于提取介质中,从而减少了油脂与体系中其他物质的接触,使得油脂能够以游离油的形式获得,最终清油得率为83.27%±0.67%,降低了渣相的残油率以及乳状液中的残油率。当料液比继续增加至1:3 kg/L时,清油得率没有进一步增加,所以选择1:2.5 kg/L作为较适料液比。



注:pH值为9.0,温度为60℃,提取时间为2 h。

Note: pH value is 9.0, extraction temperature is 60℃, extraction time is 2 h.

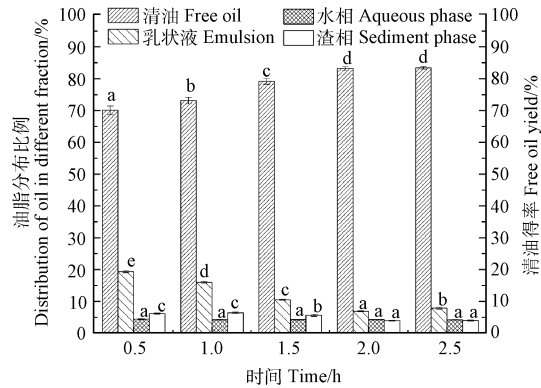
图5 料液比对水代法提取亚麻籽油的影响

Fig.5 Effect of flaxseed to water ratio on aqueous extraction of flaxseed oil

2.2.4 提取时间对亚麻籽油提取率的影响

由图6可知,随着时间的延长,清油得率逐渐增加,当提取时间超过2.0 h后增加缓慢。而渣相残油率以及乳状液残油率也随着时间的延长而下降。说明在提取过程中,油脂从原料中释放出来并聚集成游离油需要一定的时间。当提取时间为2.0 h时,清油得率为83.27%±0.67%,提取时间为2.5 h时,清油得率为83.42%±

0.43%，二者并无显著性差异 ($P>0.05$)，故推测当提取时间达到2.0 h后，油脂已经基本释放完全，从生产效率方面考虑，选择2.0 h作为提取的较适时间。



注：pH值为9.0，温度为60℃，提取时间为2 h，料液比为1:2.5 kg·L⁻¹。
Note: pH value is 9.0, extraction temperature is 60℃, flaxseed to water ratio is 1:2.5 kg·L⁻¹.

图6 提取时间对水代法提取亚麻籽油的影响
Fig.6 Effects of extraction time on aqueous extraction of flaxseed oil

2.2.5 最优工艺条件验证试验

在优化条件下：pH值9.0、温度50℃、料液比1:2.5 kg/L、提取时间2 h下进行3次平行试验，清油得率分别为82.87%，83.32%，82.59%，平均值为82.88%±0.30%，证明此工艺是适当的且具有一定重复性。

2.3 洗渣工艺对亚麻籽油残油率的影响

在低水耗水代法最适工艺条件下，针对其渣相残油率较高，为3.97%±0.11%，限制了总油得率进一步的提高这一问题，选择对渣相重复提取以提高总油得率，结果见表2。使用纯水对渣相进行重复提取，渣相残油率从3.97%±0.11%降低2.65%±0.03%，而使用水相重复提取1 h后，渣相残油率为2.85%±0.07%，可能由于水相中蛋白浓度过高，重复洗渣时，体系较黏稠，渣相不能充分的分散于水相当中，所以使用水相重复洗渣对渣相残油率降低效果不理想。当在水相中重新加入50%原料质量的纯水重复洗渣后，渣相残油率降至2.09%±0.04%，在水相中加入1倍原料质量的水进行洗渣后，渣相残油没有进一步的显著性的下降，为2.01%±0.03%。为了减少废水处理量，选择在水相中重新加入50%原料质量的纯水重复提取渣相。

表2 洗渣对渣相残油率的影响

Table 2 Effect of second extraction on oil content in sediment phase		
洗渣介质 Medium of second extraction	水相残油率 Oil content in aqueous phase/%	渣相残油率 Oil content in sediment phase/%
未洗渣 Untreated	3.95±0.15b	3.97±0.11d
纯水 Deionized water	4.01±0.11b	2.65±0.03b
水相 Aqueous phase	3.65±0.10a	2.85±0.07c
水相加50%水 Aqueous phase with 50% water	3.84±0.16ab	2.09±0.04a
水相加1倍水 Aqueous phase with 1 time water	3.81±0.12ab	2.01±0.03a

2.4 乳状液的破除

在水代法提取亚麻籽油以及洗渣工艺过程中，由于提取体系中含有丰富的蛋白质、磷脂以及其他细胞碎片，这些物质具有良好的表面活性，在提取过程中，由于不停的搅拌以及后续的离心，不可避免的产生稳定的乳状液^[31]。为了进一步提高清油得率，选择把水代法以及洗渣工艺中产生的乳状液合并进行破乳。结果如图7所示，冷冻解冻，碱性蛋白酶以及木瓜蛋白酶对乳状液破乳效果显著。冷冻解冻后，破乳率高达98.13%±0.57%，冷冻解冻破乳原理主要是在冷冻过程中，临近的油滴之间形成了脂肪晶体，晶体刺破了界面膜，因此加速了解冻过程中油滴的聚集，达到破乳的效果^[32]。但是冷冻破乳所需周期较长，大规模生产时限制了生产效率。碱性蛋白酶2.4L和木瓜蛋白酶破乳率分别为98.39%±0.42%和99.13%±0.39%，蛋白酶通过水解界面蛋白成为蛋白肽，小分子蛋白肽竞争吸附到油水界面，导致油滴表面的包裹层变薄，最终发生破裂导致油滴聚集^[33]。因为木瓜蛋白酶为中性蛋白酶，酶法破乳时无需调节pH值即可进行破乳，节省了工艺步骤，因此选择木瓜蛋白酶作为酶法破乳较合适的酶。此时总清油得率为93.44%±0.29%。

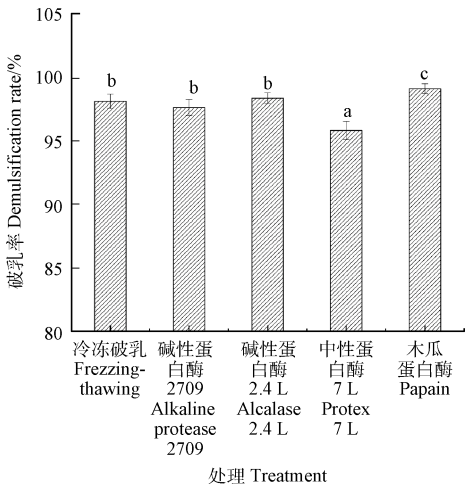


图7 不同处理对乳状液的破除率
Fig 7 Demulsification rate of emulsion with different treatments

2.5 亚麻籽油品质分析

表3比较了压榨法和酸浸干燥辅助水代法提取出的亚麻籽油的品质。结果表明，两种方式提取的亚麻籽油的折光指数、酸值和碘值没有显著性差别，均符合一级成品亚麻籽油标准的规定 (GB/T 8235-2019)。过氧化值，共轭二烯值以及共轭三烯值属于油脂被氧化程度的指标。水提工艺下的亚麻籽油的过氧化值为1.98±0.13 mmol/kg，略高于压榨油的过氧化值1.61±0.09 mmol/kg。可能由于在预处理过程中70℃干燥过程中，导致亚麻籽油发生轻微的氧化，但均低于食用油过氧化值的最大值(10 mmol/kg)^[34]，并且两种亚麻籽油的共轭二烯值和共轭三烯值并无显著性差异($P>0.05$)，说明酸浸干燥辅助水代法对亚麻籽油的品质无明显的影响。

表3 亚麻籽油品质指标
Table 3 Quality indicators of flaxseed oil

指标 Index	水代法亚麻籽油 Flaxseed oil by aqueous extraction processing	压榨法亚麻籽油 Pressed flaxseed oil
折光指数 Refractive index	1.48±0.00a	1.48±0.00a
酸值(以KOH计) Acid value(KOH)/(mg·g ⁻¹)	0.15±0.02a	0.16±0.01a
过氧化值 Peroxide value/(mmol·kg ⁻¹)	1.98±0.13b	1.61±0.09a
碘值 Iodine value/(g·100g ⁻¹)	179.02±1.87a	178.79±2.01a
共轭二烯值 Conjugated diene value/%	4.05±0.06a	4.02±0.05a
共轭三烯值 Conjugated triene value/%	0.75±0.04a	0.73±0.05a

注: 同一行不同字母表示显著性差异 ($P<0.05$)。

Note: Different letters in the same row indicate significant difference ($P<0.05$).

3 结 论

1) 在低料液比1:2.5 kg/L的提取条件下, 对比3种预处理工艺发现, 与直接干燥预处理以及浸润干燥预处理相比, 酸性浸润干燥对亚麻籽蛋白溶解度的影响最大, 渣相蛋白分布比例从33.34%±0.34%增加到60.25%±0.44%, 从而使得清油得率从18.95%±0.91%提高到83.27%±0.67%, 乳状液含油率从71.29%±1.87%降低到6.86%±0.21%, 但由于耗水量的降低以及渣相蛋白含量的增加, 渣相残油率较高, 限制了清油得率进一步的提升。

2) 对水代法提取亚麻籽的工艺进行优化, 较佳工艺条件为, 温度50℃, pH值9.0, 料液比1:2.5 kg/L, 提取时间2 h。收集清油后, 水相添加50%原料质量的纯水在pH值9.0, 温度50℃下重复提取1 h, 亚麻籽油提取率为82.88%±0.30%, 渣相残油率降低为2.09%±0.04%。使用木瓜蛋白酶破乳后, 破乳率可达99.13%±0.39%, 总清油得率为93.44%±0.29%。

3) 酸浸干燥辅助水代法提取出的亚麻籽油的品质和压榨法提取出的亚麻籽油品质相近, 均符合一级成品亚麻籽油标准。

[参 考 文 献]

- [1] 易军鹏, 李冰, 张棋, 等. 蒸汽爆破处理对亚麻籽油脂脂肪酸组成的影响[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(9): 88—93.
Yi Junpeng, Li Bing, Zhang Qi, et al. Effect of steam explosion treatment on fatty acid composition of flax seed oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(9): 88—93. (in Chinese with English abstract)
- [2] 张丽霞, 张振山, 史鹏飞, 等. 乙醇浸提法制备亚麻籽浓缩蛋白工艺研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 51—54.
Zhang Lixia, Zhang Zhenshan, Shi Pengfei, et al. Preparation of flaxseed protein concentrate by ethanol extraction[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(10): 51—54. (in Chinese

with English abstract)

- [3] Kulkarni N G, Kar J R, Singhal R S. Extraction of flaxseed oil: A comparative study of three-phase partitioning and supercritical carbon dioxide using response surface methodology [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(5): 940—948.
- [4] Bloedon L T, Balikai S, Chittams J, et al. Flaxseed and cardiovascular risk factors: Results from a double blind, randomized, controlled clinical trial[J]. American College of Nutrition, 2008, 27(1): 65—74.
- [5] 朱凯莉, 陈婧超, 范清苹, 等. 超高压脉包法提高模拟亚麻籽油中多不饱和脂肪酸分离效率[J]. 食品科学, 2019, 40(1): 138—144.
Zhu Kaili, Chen Jingchao, Fan Qingping, et al. Improved separation efficiency of polyunsaturated fatty acids from simulated flaxseed oil by ultra-high pressure-assisted urea adduction method[J]. Food Science, 2019, 40(1): 138—144. (in Chinese with English abstract)
- [6] Tan Z J, Yang Z Z, Yi Y J, et al. Extraction of oil from flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) using enzyme-assisted three-phase partitioning[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2016, 179(8): 1325—1335.
- [7] 万分龙. 亚麻籽油的研究现状及其展望[J]. 轻工科技, 2019, 35(8): 17—19.
- [8] Mitra P, Ramaswamy H S, Chang K S. Pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil extraction using supercritical carbon dioxide and physicochemical properties of the oil[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 95(1): 208—213.
- [9] Kagliwal L D, Pol A S, Patil S C, et al. Antioxidant-rich extract from dehydrated seabuckthorn berries by supercritical carbon dioxide extraction[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(7): 2768—2776.
- [10] 张世琦, 杨瑞金, 吴景, 等. 油茶籽油的水媒法罐组式逆流提取工艺优化及其品质分析[J]. 中国油脂, 2019, 40(10): 4—8.
Zhang Shiqi, Yang Ruijin, Wu Jing, et al. Optimization of multi-stage countercurrent aqueous extraction process and quality analysis of oil-tea camellia seed oil[J]. China Oils and Fats, 2019, 40(10): 4—8. (in Chinese with English abstract)
- [11] 杨瑞金, 倪双双, 张文斌, 等. 水媒法提取食用油技术研究进展[J]. 农业工程学, 2016, 32(9): 308—312.
Yang Ruijin, Ni Shuangshuang, Zhang Wenbin, et al. Summarization on vegetable oil extraction technology by aqueous medium method[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(9): 308—312. (in Chinese with English abstract)
- [12] 韩宗元, 李晓静, 江连洲. 水酶法提取大豆油脂的中试研究[J]. 农业工程学报, 2015, 31(8): 283—289.
Han Zongyuan, Li Xiaojing, Jiang Lianzhou. Pilot-plant test of soybean oil from enzyme-assisted aqueous extraction processing[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(8): 283—289. (in Chinese with English abstract)
- [13] 郭玉宝, 汤斌, 裴爱泳, 等. 水代法从油茶籽中提取茶油的工艺[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 257—260.
Guo Yubao, Tang Bin, Qiu Aiyong, et al. Technology for

- aqueous extraction of camellia seed oil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2008, 24(9): 257—260. (in Chinese with English abstract)
- [14] Zhao Qiaoling, Liu Wenyu, Hu Huiquan, et al. Study on the ultrasound-assisted aqueous enzymatic extraction of flaxseed oil process[J]. Cereal & Food Industry, 2015, 22(2): 35—39.
- [15] 孙红. 水相法提取亚麻籽油与蛋白质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- Sun Hong. Research on Aqueous Extraction of Oil and Protein from Flaxseed[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [16] 刘媛媛, 张文斌, 李鹏飞, 等. 水代法提取葵花籽油及乳状液的破除[J]. 食品工业科技, 2016, 37(19): 180—184.
- Liu Yuanyuan, Zhang Wenbin, Li Pengfei, et al. Aqueous extraction and demulsification of sunflower oil[J]. Science & Technology of Food Industry, 2016, 37(19): 180—184. (in Chinese with English abstract)
- [17] 肖龙艳, 齐玉堂, 张维农, 等. 超声波辅助水剂法提取茶叶籽油工艺的研究[J]. 中国油脂, 2011, 36(7): 5—8.
- Xiao Longyan, Qi Yutang, Zhang Weinong, et al. Ultrasonic assisted aqueous extraction of oil from tea seed[J]. China Oils and Fats, 2011, 36(7): 5—8. (in Chinese with English abstract)
- [18] Zhang S B, Wang T. Destabilization of emulsion formed during aqueous extraction of peanut oil: Synergistic effect of tween 20 and pH[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2016, 93(11): 1551—1561.
- [19] Dickey L C, Kurantz M J, Parris N. Oil separation from wet-milled corn germ dispersions by aqueous oil extraction and aqueous enzymatic oil extraction[J]. Industrial Crops & Products, 2008, 27(3): 303—307.
- [20] Jiao J, Li Z G, Gai Q Y, et al. Microwave-assisted aqueous enzymatic extraction of oil from pumpkin seeds and evaluation of its physicochemical properties, fatty acid compositions and antioxidant activities[J]. Food Chemistry, 2014, 147: 17—24.
- [21] Ni S, Zhao W, Zhang Y, et al. Efficient and eco-friendly extraction of corn germ oil using aqueous ethanol solution assisted by steam explosion[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(4): 2108—2116.
- [22] Tian L, Ren Y, Yang R, et al. Combination of thermal pretreatment and alcohol-assisted aqueous processing for rapeseed oil extraction[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(7): 3509—3516.
- [23] Zhang W, Peng H, Sun H, et al. Effect of acidic moisture-conditioning as pretreatment for aqueous extraction of flaxseed oil with lower water consumption[J]. Food and Bioproducts Processing, 2020, 121: 22—28.
- [24] 迟延娜, 张文斌, 杨瑞金, 等. 顽固乳状液的破乳处理提高花生游离油提取率[J]. 农业工程学报, 2014, 30(8): 257—263.
- Chi Yanna, Zhang Wenbin, Yang Ruijin, et al. Destabilization of stubborn emulsion formed during aqueous extraction improving extraction rate of total free oil from peanut[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(8): 257—263. (in Chinese with English abstract)
- [25] Koh E, Surh J. Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep frying oil for the preparation of school meals in Korea[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 467—472.
- [26] Xu T, Yang R, Hua X, et al. Improvement of the yield and flavour quality of sesame oil from aqueous extraction process by moisture conditioning before roasting[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2018, 54(2): 471—479.
- [27] Li P, Gasmalla M A A, Zhang W, et al. Effects of roasting temperatures and grinding type on the yields of oil and protein obtained by aqueous extraction processing[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 173: 15—24.
- [28] McNutt J, He Q. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 36: 1—12.
- [29] Zhang Z, Liu Y, Che L. Effects of different drying methods on the extraction rate and qualities of oils from demucilaged flaxseed[J]. Dry Technol, 2018, 36(13): 1642—1652.
- [30] 宋媛媛. 乙醇辅助水酶法提取牡丹籽油工艺研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- Song Yuanyuan. Ethanol-assisted Aqueous Enzymatic Extraction of Peony Seed Oil[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [31] Li P, Zhang W, Han X, et al. Demulsification of oil-rich emulsion and characterization of protein hydrolysates from peanut cream emulsion of aqueous extraction processing[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 204: 64—72.
- [32] 程雪, 张秀玲, 刘振宇, 等. 苏籽乳状液冷冻解冻破乳工艺的优化[J]. 食品工业, 2016, 37(5): 85—87.
- Cheng Xue, Zhang Xiuling, Liu Zhenyu, et al. Optimization of demulsification of perilla seed emulsion by freeze-thaw treatment[J]. The Food Industry, 2016, 37(5): 85—87.
- [33] 王立敏, 陈思, 丁俭, 等. 生物解离大豆乳状液中蛋白质结构特征分析[J]. 食品科学, 2016, 37(9): 9—15.
- Wang Limin, Chen Si, Ding Jian, et al. Structural characteristics of protein emulsion formed during enzyme-assisted aqueous extraction of soybean oil[J]. Food Science, 2016, 37(9): 9—15. (in Chinese with English abstract)
- [34] Zhang Z, Liu Y, Che L. Effects of different drying methods on the extraction rate and qualities of oils from demucilaged flaxseed[J]. Drying Technology, 2018, 36(13): 1642—1652.

Technology for aqueous extraction of flaxseed oil with method of lower water consumption by pretreatment of acidic moisture-conditioning plus drying

Zhang Wenbin^{1,2,3}, Peng Huaiyun³, Yang Ruijin^{1,2,3}, Hua Xiao^{1,2,3}, Zhao Wei^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, Wuxi 214122, China 3. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Aqueous extraction processing (AEP) is an environmentally friendly method to extract oil from various plants at a moderate temperature. However, the AEP also have several limitations. Firstly, the cream can be inevitably produced to form a sort of highly stable oil-in-water emulsion due to the adoption of water, stirring and centrifugation during processing. The formed emulsion become difficult to break completely, resulting in a huge challenge for the AEP performance. Secondly, the water that used in AEP normally serves as an extraction medium, but the usage of excessive water can result in the formation of thick suspension, which making it hard to directly release free oil. In general, the ratio of seed to water 1:5 kg/L or even higher was mostly chosen as the optimal ratio to eliminate the thick suspension as well as stable cream. However, the substantial consumption of water increased the treatment cost of subsequent wastewater after processing. A modified aqueous extraction of flaxseed oil was investigated using a low consumption of water under acidic wetting and drying, in order to enhance the AEP extracted yield of free flaxseed oil, while decrease the consumption of enzyme and water. The results showed that the yield of free oil was improved significantly due to the solubility effects of flaxseed protein under the pretreatment of acidic moisture-conditioning plus drying. In untreated flaxseed kernels, the free oil yield was only $18.95\% \pm 0.91\%$, while $71.29\% \pm 1.87\%$ of the extracted oil went preferentially into the cream fraction. By contrast, the free oil yield increased to $83.27\% \pm 0.67\%$ with the pretreatment of acidic moisture-conditioning plus drying. There was a vast increase in the amount of protein distribution in sediment phase under the pretreatment (from $33.34\% \pm 0.34\%$ to $60.25\% \pm 0.44\%$), while the protein distribution in aqueous phase consequently decreased from $66.74\% \pm 1.04\%$ to $39.78\% \pm 0.66\%$. Processing conditions of aqueous extraction were also optimized by single-factor experiments, and the optimal parameters were obtained as follows: the extraction temperature was 50 °C, pH value was 9.0, the ratio of flaxseed to water was 1:2.5 kg/L, extraction time was two hours. The recovery of free oil was achieved $82.88\% \pm 0.30\%$ under the optimum conditions. Due to the increase of protein content in sediment phase and low flaxseed to water ratio of 1:2.5 kg/L, a part of oil was entrapped in sediment phase, which limited the further improvement of total oil yield. The sediment phase was further extracted by the aqueous phase plus deionized water, where the quality of deionized water was 50% quality of raw materials. The oil that distributed in sediment phase decreased from $3.97\% \pm 0.11\%$ to $2.09\% \pm 0.04\%$ after the second extraction. Subsequently, different enzyme and freeze-thaw were used to treat the demulsification of residual emulsion. The total yield of free flaxseed oil was $93.44\% \pm 0.29\%$ after the residual emulsion was demulsified with papain. After detecting the characteristic value of flaxseed oil from aqueous extraction processing and pressing extraction, the experiment came to a conclusion: There were no significant differences that observed on the refractive index, iodine value, conjugated diene value and conjugated triene value. Although the peroxide value of flaxseed oil by aqueous extraction processing was slightly higher than that by pressing extraction, it still well below the maximum value of cooking oil (10 mmol/kg). These findings demonstrate that the proposed pretreatment with low water consumption under acidic moisture-conditioning plus drying is suitable for the aqueous extraction of flaxseed oil. Therefore, this presented study can provide a promising technology for the extraction of flaxseed oil, where can increase the free oil recovery, while reduce the water consumption and the amount of enzyme.

Keywords: extraction; process optimization; flaxseed oil; aqueous extraction processing; acidic moisture-conditioning; emulsion; lower water consumption