

蓖麻及其衍生制品在食品工业中应用的研究进展

张智勇^{1,2,3}, 倪娜², 李国瑞^{2,3}, 黄凤兰^{2,3}

(1. 通辽市农业科学研究院, 内蒙古通辽 028015;

2. 内蒙古民族大学, 内蒙古通辽 028000;

3. 蓖麻工程中心, 内蒙古通辽 028000)

摘要: 蓖麻中含有丰富的蓖麻油酸、蛋白质及一些功能成分, 因此其衍生制品在食品工业中具有广泛的应用。文章从蓖麻油、蓖麻饼粕蛋白及其他成分的利用等几个方面, 对蓖麻产品在食品工业中应用的研究进展情况进行了综述。

关键词: 蓖麻, 蓖麻油, 蓖麻饼粕蛋白, 应用, 添加剂

Research progress in application of castor and its derivative products in the food field

ZHANG Zhi-yong^{1,2,3}, NI Na², LI Guo-rui^{2,3}, HUANG Feng-lan^{2,3}

(1. Tongliao Academy of Agricultural Sciences, Tongliao 028015, China;

2. Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, China;

3. Inner Mongolia Industrial Engineering Resedreh Center of Universities for Castor, Tongliao 028000, China)

Abstract: Being rich in ricinoleic acid, proteins and some functional factors, castor and its derivatives products are widely used in the food industry. Developments in the study of application of castor products in food industry were reviewed from the utilization of castor oil, castor bean meal, etc.

Key words: castor; castor oil; castor bean meal; application; food additives

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)22-0428-04

蓖麻 (*Ricinus communis* L.) 俗称大麻子、老麻子、红麻、草麻等, 为大戟科 (Euphorbiaceae) 蓖麻属 (*Ricinus* L.) 双子叶一年生或多年生草本植物^[1], 是一种经济价值很高的油料作物, 其中蓖麻籽仁的含油量可达58%~75%。由于蓖麻油脂肪酸中含有约90%的 ω -羟基化脂肪酸: 蓖麻油酸 (Ricinoleic acid), 性质独特, 常被作为工业原料用于化工、医药、航天等领域。蓖麻虽然不能直接食用, 但在民间也有将蓖麻油加热后食用的情况, 特别是在四川, 例如香油蓖麻油、芝麻蓖麻油等^[2]。此外, 蓖麻油也已作为允许使用的食品用天然香料, 被收录入GB 2760-2011中^[3]。随着蓖麻脱毒、活性物质提取及有机合成等技术的不断成熟, 蓖麻及其衍生制品也逐渐应用到了食品领域, 如合成各种功能性脂肪酸、食用香精、乳化剂等; 水解为多肽、氨基酸作发酵制品, 提取黄酮、植酸钙等功能性成分等。本文就蓖麻衍生制品在食品工业中应用的研究进展情况进行了归纳与评述,

主要包括蓖麻油的利用、蓖麻饼粕蛋白的利用和其他成分的利用三方面。

1 蓖麻油的利用

1.1 合成功能性脂肪酸

1.1.1 合成共轭亚油酸 共轭亚油酸 (Conjugated linoleic acid, CLA) 包括含有顺式和反式共轭双键的十八碳二烯酸, 是亚油酸的一组位置和构象异构体的总称^[4]。它是一类存在于乳、肉制品和功能食品中的天然不饱和脂肪酸, 具有多种生理功能。研究表明, 它具有很高的抗癌活性, 具有减少机体脂肪、增进免疫力、治疗关节炎及其他炎症、治疗动脉粥样硬化症的作用^[5-13]。由于天然原料中的共轭亚油酸含量甚微且难富集, 所以与其提取不如合成。以蓖麻油为原料合成共轭亚油酸, 是一条简捷且实用的路线, 目前已成为一个研究热点。

合成共轭亚油酸的前体物质一般为亚油酸。蓖麻油水解物中蓖麻油酸含量丰富, 且其分子结构上的优势决定了它易转变成为共轭亚油酸, 见图1~图2。在蓖麻油酸R-(Z)-12-羟基-9-十八一烯酸分子结构中, 9位已存在1个顺式双键, 12位有1个羟基, 将该羟基进行分子内脱水, 即可得到9, 11-共轭亚油酸, 若含有trans-11烯键, 即得到cis-9, trans-11-CLA^[4]。

收稿日期: 2011-08-18

作者简介: 张智勇 (1979-), 男, 硕士研究生在读, 助理研究员, 研究方向: 蓖麻育种与技术推广。

基金项目: 公益性行业 (农业) 科研专项蓖麻产业技术研究与实验示范 (201003057)。

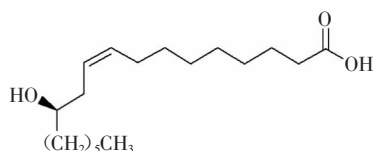


图1 蓖麻油酸结构示意图

Fig.1 Structure of ricinoleic acid

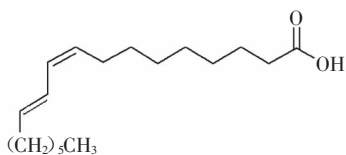


图2 共轭亚油酸结构示意图

Fig.2 Structure of conjugated linoleic acid

以蓖麻油酸为原料合成共轭亚油酸也存在一些问题。目前以蓖麻油酸为原料制备共轭亚油酸主要分为化学合成法和生物转化法^[15]。化学合成法具有方法简单、成本低廉、收率较高的优点,但会不可避免地产生多种异构体和其他副产物,而食品领域对其产品的品质、纯度、活性具有较高要求,因此研发高纯度单一异构体的合成工艺、寻找简单高效的分离方法将成为当前研究的主要方向。生物转化法即微生物发酵法,利用含有亚油酸异构酶的微生物将蓖麻油酸(酯)转化成为共轭亚油酸。目前,已经利用的菌种主要有乳酸杆菌(*Lactobacillus*)、丁酸弧菌(*Butyrivibrio*)、丙酸杆菌(*Propio-nibacterium*)、真杆菌属(*Eubacterium*)等^[16-17]。与化学法相比,生物合成法具有菌株安全、易培养的优势,并且能够有选择地合成活性CLA异构体,所以生产的共轭亚油酸具有特异性强、活性产物含量高的优点。但是,产物回收率低、游离脂肪酸抑制菌种生长等一些目前尚未解决;如果直接利用从微生物中纯化的亚油酸异构酶来催化蓖麻油酸(酯)合成共轭亚油酸,将可能解决上述问题。

1.1.2 合成蜂王酸 蜂王酸(Royal jelly acid)是一种分离于蜂王浆中的10-羟基-2-癸烯酸,作为蜂王浆中的高效活性成分,它具有抗菌、抗癌、抗辐射、抗肿瘤以及强壮机体、增强免疫力的作用,对促进发育和细胞再生、增强机体活性、改善脑代谢、防止衰老具有直接疗效。蓖麻油酸与蜂王酸具有相似的结构,都属于羟基不饱和酸,也具有抗肿瘤活性。薛少安等^[18]对蓖麻油酸的抗癌活性进行了验证实验,发现蓖麻油提取物对小鼠S180实体瘤、ARS腹瘤均具有较强的抑制作用。利用其两者结构的相似性,可以以蓖麻油为原料,合成蜂王酸;Fray等^[19]就开展了蓖麻油合成蜂王酸的研究,但反应过程繁杂而收率不高;熊小明在此基础上,通过改变羧基 α -位脱溴的方法,提高了合成蜂王酸的收率。

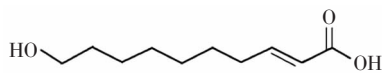


图3 蜂王酸结构示意图

Fig.3 Structure of royal jelly acid

1.2 合成食用香精

蓖麻油热解与碱熔反应产物及其衍生物,具有特定的气味,可以作为香精。蓖麻油是自然界中性价比最高的油脂,主要含蓖麻酸、油酸、亚油酸、硬脂酸,主要成分为三蓖麻醇酸甘油酯,其分子结构中含有一般植物油脂脂肪酸分子的烯键、三个酯键和三个羟基,所以可以作为多种化学反应的基料。

蓖麻油及其衍生物经氧化、还原、酯化、水解、加成、转位、水合、缩聚等化学反应可加工成多种合成香料,可以广泛用于调合香料,具有加香、调味的功能。其主要种类包括热解产物:庚醛、2-辛醇、2-辛酮等;酯类产物:庚酸酯、10-十一烯酸酯等,内酯类的 γ -n-戊基- γ -丁内酯、 γ -n-庚基- γ -丁内酯等;醛类产物: α -戊基-苯基丙烯醛、10-十一烯醛、 α -戊基肉桂醛等^[20]。

另外,用生物法转化蓖麻油来生产椰子味香精 γ -癸内酯的研究在国内外也均有报道^[21]。宋焕禄等^[22]用耶罗维亚酵母(*Yarrowia lipolytica*)发酵蓖麻油制备了 γ -癸内酯,并对其可行性、发酵条件、提取条件和各种因素对产物的影响进行了研究。

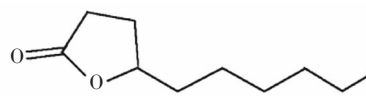


图4 γ -癸内酯结构示意图

Fig.4 Structure of γ -decalactone

1.3 合成食品乳化剂

食品乳化剂是添加于食品后可以显著降低油水两相的界面张力,使互不相溶的油和水能够形成稳定乳浊液的一类食品添加剂。近年来,以蓖麻油为原料研发的新型乳化剂已应用于食品领域,代表种类主要为聚甘油蓖麻醇酯和蓖麻醇酸蔗糖酯。

聚甘油蓖麻醇酯(PGPR),是GB 2760-2011批准使用的乳化剂、稳定剂(CNS号10.029),可以调节巧克力浆料的流动性,主要用于巧克力产品中,如模制巧克力、涂层和冰淇淋糖衣等^[23-24]。国标中规定的PGPR最大使用量为10.0g/kg,是非常安全的食品添加剂。

蓖麻醇酸蔗糖酯(SE)及其复配制剂在防止面包老化的研究中效果显著。郭岚香等^[25]采用微乳化法,以蔗糖和蓖麻油为主要原料,合成了蓖麻醇酸蔗糖酯。此产品的制备工艺不涉及有毒溶剂、易于控制反应条件,产品由于其蓖麻油原料天然、易获取,因此成本低廉且HLB值较高、性能优异,具有很大的应用潜力。

1.4 合成食品包装材料

蓖麻油结构中含有烯键、酯基、羟基等活性基团,可以通过酯化、碱熔、热解、醇解、氢化及环氧化等一系列化学反应,制得生产聚合物所用的原材料,进而制成聚合物作为包装材料。这类以蓖麻油为原料制成的聚合物,其最大特点就是易利用生物或化学方法降解、再生,不会对环境产生污染。

聚酰胺-11,又称为尼龙-11树脂,是一种可用于食品包装的工程塑料,具有密度小、强度高、耐油、使

用温度范围宽、吸水率低、抗紫外线性好、易于加工成型等优点。聚酰胺-11的合成技术原由法国ATO公司独家垄断,现由我国自主研发的以蓖麻为原料生产尼龙-11的工艺技术已投入生产。

以蓖麻油作为原料,经酯交换、乙酰化、环氧化三步反应得到的物质环氧乙酰蓖麻油酸甲酯,也可以应用于食品包装材料。环氧乙酰蓖麻油酸甲酯(EMAR),是一种无毒的增塑剂,此增塑剂与聚氯乙烯的相容性极好,可以削弱其分子间的作用力,使其耐光、耐热性得到改善^[26]。

蓖麻油羟基在硫酸催化下可以与邻近碳原子上的氢脱去一分子水,得到含共轭双键的脱水蓖麻油。脱水蓖麻油可以通过水解或皂化、酸化反应制得十八碳二烯酸,由此而生产的树脂可用于制备饮料容器内外壁涂料^[27]。

2 蓖麻饼粕蛋白的利用

蓖麻籽榨油后剩下的残渣称为蓖麻饼粕,含有蛋白、纤维、脂肪、钙、磷、铁、锌等营养成分,其中粗蛋白含量可达33%~35%,其中球蛋白60%,谷蛋白20%,清蛋白16%,且不含或含少量难以吸收的醇溶蛋白,加之氨基酸含量高、配比合理且必需氨基酸含量充足,是一种营养丰富的副产物资源。然而,蓖麻饼粕中含有蓖麻毒蛋白、蓖麻碱、变应原、凝集素等有毒成分,影响了其食用价值。但是,这些有毒成分也具有一定的功能性,例如蓖麻毒蛋白具有肿瘤抑制活性^[28];蓖麻碱(N-甲基-3-氰基-4-甲氧基-2-吡喃酮)具有肝保护活性、中枢神经兴奋作用,低剂量时具有改善记忆的效果,可能是一种新型的加强记忆的活性物质^[29-30]。考虑其毒性,在未找到合适的脱毒方法之前,是否可将其用于功能性食品,还有待进一步的研究。

蓖麻饼粕内存在的有毒物质是阻碍其应用于食品领域的一个关键问题,随着科技的不断发展,这个问题已经得到了基本解决。化学处理、加热加压、挤压膨化、微生物发酵等多种方法都可以实现对蓖麻饼粕的脱毒,作为畜禽饲料可安全使用^[31]。

作为一种廉价易得、营养丰富的蛋白资源,蓖麻饼粕蛋白具有广阔的应用前景。利用其氨基酸含量丰富的特点,可以用来制造氨基酸酱油,在日本已经试制成功,100斤蓖麻饼可以生产出500~600斤高级酱油,具有较高的经济效益。有关专家还开展了蓖麻饼豆腐的试制,将豆腐切成小块,用水洗后制成全无毒的豆腐^[31]。此外,我中心还开展了蓖麻饼粕蛋白发酵生产味精、制备水解多肽的研究,并取得了初步进展,有望为蓖麻饼粕资源在食品领域的综合再利用开辟新途径。

除了含量丰富的蛋白质,蓖麻饼粕中还含有约为12%的植酸盐。植酸盐具有促进新陈代谢、恢复体内磷平衡、治疗神经衰弱、幼儿佝偻病等功效。蓖麻饼粕中的植酸盐是一种肌醇磷酸的钙镁复合盐,经稀酸和碱液共煮后,生成的水解产物包括肌醇和无机磷酸盐。肌醇是维生素B的复合体,可以防止毛发脱落、生长停滞,还可以用来治疗脂肪肝、肝硬变等。赵

学敬以蓖麻饼粕为原料,进行了植酸钙、肌醇的提取工艺研究,为今后蓖麻植酸钙的提取提供了参考^[32]。

3 其他成分的利用

除了蓖麻油和饼粕蛋白两类主要产品外,人们对蓖麻的茎、叶、花序、壳等也进行了利用研究,从中提取得到了一些具有生物活性的物质,可以作为功能成分添加于食品中。

蒋新龙用微波提取法与索氏回流法分别提取了蓖麻叶、花中的总黄酮,具有清除体内自由基的功效和缓解心脑血管类疾病等作用^[33-34];实验结果还发现,蓖麻叶中的总黄酮含量明显高于花,这可能是不同部位影响黄酮在植物体内的合成、转化、降解等^[35]。

蓖麻红色素是一种存在于蓖麻叶、茎和壳中的水溶性色素。莫丽玲等用蒸馏水作提取剂获得了稳定鲜艳的蓖麻红色素提取液,并对其稳定性进行了详细的研究^[36]。此色素具有好的热稳定性、抗氧化性,但易受pH和紫外线的影响,需避光保存。蓖麻红色素具有色调自然、原料丰富、资金投入少、易提取的特点,在其食用安全性得到验证后,可以作为一种新的食用色素品种,颇具开发前景。

4 存在问题与展望

虽然蓖麻及其衍生制品在食品领域已经有了一些较为成熟的应用,但大部分研究仍处于起步阶段,有许多问题仍需进一步深入完善和改进。

4.1 虽然从蓖麻中提取到了一些活性物质,但普遍存在的问题是提取率不高,与其他原料提取相比的优势不足、技术成熟度低,且提取组分的活性一般只经过体外模型体系的验证,细胞实验、动物实验等还尚未开展。因此,除需在提取、制备技术进一步完善的基础上,还需开展功能物质活性的深入研究。

4.2 蓖麻衍生制品以天然植物为原料,是合成产品无法与之相比的优点,因此有望取代合成产品,从而避免使用合成产品带来的慢性毒性或致癌作用。但是,在实际当中,只有一部分蓖麻衍生制品获得了批准,可以作为添加剂使用,还有一些产品作为食用添加剂使用的安全性问题研究不够,例如,体内代谢情况、毒理学评价实验等,因此其安全性仍需详细评估。

4.3 多数研究主要停留技术层面上,而对一些合成反应机理、活性物质作用机理、体内代谢机制等缺乏深入研究,而机理的不清楚则制约了产品质量控制技术的发展,造成了新产品开发缓慢。因此,需针对基础理论问题展开深入研究,明确内在的作用机制,从而在工艺上实现对产品的质量的控制。

我国是蓖麻种植大国,种植面积与产量在世界仅次于印度。当前蓖麻加工产业规模的不断扩大、技术的不断改进,都为蓖麻资源在食品中的应用提供了强大动力。但是,蓖麻资源的开发利用现状却与所处地位不相适应。如何合理开发利用这一宝贵资源,成为当前亟待解决的一个重要问题。蓖麻作为一种重要的绿色资源,因其天然、可再生的优点和独特的

生物学性质,在食品领域中具有巨大的应用潜力。进一步开发迎合市场需求的、质量安全的蓖麻衍生制品,扩大其应用范围,有利于蓖麻加工产品附加值的提高,并在消除资源浪费的同时保护环境,从而实现经济效益、社会效益和生态效益三丰收。预计今后蓖麻及其衍生制品在食品领域的主要发展方向为:以蓖麻油为原料的功能性食品、食品添加剂,以蓖麻饼粕蛋白为原料的发酵产品和保健食品。

参考文献

- [1] 潘国才,丁爱华. 蓖麻的综合利用现状[J]. 农业科技与装备, 2009(1):1-2,5.
- [2] 阙建全. 食品化学[M]. 北京:中国农业大学出版社,2008:418.
- [3] GB 2760-2011, 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]. 北京:中华人民共和国卫生部,2011.
- [4] 晁建平,李响敏,陈志玲,等. 蓖麻酸(酯)合成共轭亚油酸研究进展[J]. 中国油脂,2009(7):34-37.
- [5] Ip C, Briggs S P, Haegele A D, et al. The efficacy of conjugated linoleic acid in mammary cancer prevention is independent of the level or type of fat in the diet [J]. Carcinogenesis, 1996, 17(5):1045-1050.
- [6] Belury M A, Nickel K P, Bird C E, et al. Dietary conjugated linoleic acid modulation of phorbol ester skin tumor promotion[J]. Nutrition & Cancer, 1996, 26(2):149-157.
- [7] Yurawecz M P, Mossoba M M, Kramer J K G, et al. Advances in conjugated linoleic acid research[M]. Champaign, IL: AOCS Press, 1999:276-282.
- [8] Ochoa J J, Farquharson A J, Grant L, et al. Conjugated linoleic acids (CLAs) decrease prostate cancer cell proliferation: different molecular mechanisms for cis-9,trans-11 and trans-10, cis-12 isomers[J]. Carcinogenesis, 2004, 25:1185-1191.
- [9] Zambell K L, Keim N L, Vanloan M D, et al. Conjugated linoleic acid supplementation in humans: effects on body composition and energy expenditure[J]. Lipids, 2000, 35:777-782.
- [10] Jahreis G, Kraft J, Tischendorf F, et al. Conjugated linoleic acids: physiological effects in animal and man with special regard to body composition[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2000(10):695-703.
- [11] Kelley D S, Warren J M, Simon V A, et al. Similar effects of c9,t11-CLA and t10,c12-CLA on immune cell functions in mice[J]. Lipids, 2002, 37:725-728.
- [12] Shen C L, Dunn D M, Henry J H, et al. Decreased production of inflammatory mediators in human osteoarthritic chondrocytes by conjugated linoleic acids[J]. Lipids, 2004, 39(2):161-166.
- [13] Mcleod R S, Leblanc A M, Langille M A, et al. Conjugated linoleic acids, atherosclerosis, and hepatic very low density lipoprotein metabolism[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2004, 79(6):1169-1174.
- [14] 周倩,刘佩,李海霞,等. 微生物合成共轭亚油酸机理的研究进展[J]. 食品工业科技, 2011(11):468-474.
- [15] 张树军,狄建军,黄凤兰. 以蓖麻酸(酯)为原料合成共轭亚油酸的研究进展[J]. 内蒙古民族大学学报:自然科学版, 2011(1):62-64.
- [16] 李桂华. 共轭亚油酸的制备及其组成分析研究[J]. 河南工业大学学报:自然科学版, 2006, 27:7-10.
- [17] 李淑荣,孟宪军,吕加平,等. 产共轭亚油酸菌株的筛选和鉴定[J]. 核农学报, 2009(2):219-223.
- [18] 薛少安,吕登仕,李宝林,等. 蓖麻油提取物的抗癌作用研究[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(9):560-561.
- [19] Fray G I, Jaeger R H, Morgan E D, et al. Synthesis of trans-10-hydroxydec-2-enoic acid and related compounds [J]. Tetrahedron, 1961, 15:18-25.
- [20] 佟拉嘎,荣华,林世静,等. 蓖麻油基精细化工产品的研究开发进展[J]. 北京石油化工学院学报, 2010(1):58-61.
- [21] Farbood M I. Fermentation process for preparing 10-hydroxy-C₁₈ carboxylic acid and γ -decalactone derivatives [P]. Eur:EP0578388, 1994-09.
- [22] 宋焕禄,刘晋芳,吕跃钢. 耶罗维亚酵母(*Yarrowia lipolytica*)发酵蓖麻油制备 γ -癸内酯的研究[J]. 中国食品学报, 2007(5):102-107.
- [23] 陈洪嘉. 新一代巧克力专用聚甘油蓖麻醇酯乳化剂[J]. 中国食品工业, 2001(8):22-23.
- [24] Wikman H H. Effect of the Emulsifiers Ammonium Phosphatide (E442) & Polyglycerol Polyricinoleate (E476) in Food Industry[J]. China Food Additives, 2000(2):58-61.
- [25] 郭岚香,任泽胜,刘颖. 新型乳化剂-蓖麻醇酸蔗糖酯的合成与应用研究[J]. 中国粮油学报, 2006(3):163-166.
- [26] 吴杰. 环氧乙酰蓖麻油酸甲酯的工艺研究[J]. 农业机械, 2011(8):61-63.
- [27] 邵丽,谢文磊,李会. 蓖麻油深加工方法及产品用途[J]. 精细石油化工进展, 2007(7):51-53.
- [28] 孙媚华,陈迁,宋光泉,等. 蓖麻毒蛋白的研究与应用[J]. 广东化工, 2009(9):144-145, 162.
- [29] Tripathi BK, Srivastava S, Rastogi R, et al. Hepatoprotection by 3-bromo-6-(4-chlorophenyl)-4-methylthio-2H-pyran-2-one against experimentally induced liver injury in rats[J]. Acta Pharmaceutica, 2003, 53(2):91-100.
- [30] Ferraz A C, Angelucci M E M, DaCosta M L, et al. Pharmacological evaluation of ricinine, a central nervous system stimulant isolated from *Ricinus communis* [J]. Pharmacology Biochemistry & Behavior, 1999, 63(3):367-375.
- [31] 张树军,狄建军,白靓,等. 蓖麻饼粕的脱毒及综合开发利用[J]. 内蒙古民族大学学报:自然科学版, 2011(5):549-551.
- [32] 赵学敬. 蓖麻饼粕中植酸钙与肌醇的制取[J]. 粮食流通技术, 2008(1):44-47.
- [33] 蒋新龙. 蓖麻叶与花总黄酮提取及含量测定[J]. 中国酿造, 2010(1):129-131.
- [34] 吉欣,陈长亮,张琳,等. 芹菜中黄酮类物质的提取研究[J]. 现代食品科技, 2006, 22(1):61-63.
- [35] Murphy A, Peer W A, Taiz L. Regulation of auxin transport by aminopeptidases and endogenous flavonoids[J]. Planta, 2000, 211(3):315-324.
- [36] 莫丽玲,李盼盼,陈雪,等. 影响蓖麻红色素稳定性的因子研究[J]. 化工技术与开发, 2010(2):15-17.