

## 油脂安全

## 基于不同提油工艺的薏米糠重金属流向及安全评价

涂 鸿<sup>1,2</sup>, 秦礼康<sup>1</sup>, 梁艺馨<sup>3</sup>

(1. 贵州大学 酿酒与食品工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵阳职业技术学院, 贵阳 550081; 3. 贵州出入境检验检疫局, 贵阳 550081)

**摘要:**采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法 (SPE)、正丁烷亚临界浸出法 (BSE) 和石油醚索氏抽提 (PSE) 3 种工艺提取薏米糠油, 检测 As、Pb、Cd、Hg、Cu、Zn 和 Mn 在薏米糠、薏米糠油及薏米糠粕中的含量。结果表明: 3 种提油工艺中, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法的薏米糠油中 Hg、Cu、Zn 和 Mn 含量较低, 尤其 Cu 含量显著低于其他两种工艺, 而石油醚索氏抽提的薏米糠油中 Hg、Zn 和 Mn 含量最高; 3 种提油工艺中, 薏米糠油重金属迁移率均以 Hg 最高, 分别达 24.47%、31.91% 和 89.36%, 其次为 Cu, 分别达 14.65%、23.79% 和 16.83%, 而其余重金属迁移率较小; 经重金属安全评价, 除超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法和正丁烷亚临界浸出法的薏米糠油 Pb 为轻度污染外 (污染指数分别为 1.074 和 1.017), 其余重金属均在安全范围内; 3 种薏米糠粕中均存在 As、Pb、Cu 和 Mn 污染。

**关键词:** 薏米糠油; 薏米糠粕; 重金属; 流向; 安全评价

中图分类号: TS201.6; TS224 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)07-0092-06

## Flow direction and safety assessment of heavy metal in coix bran based on different oil extraction technologies

TU Hong<sup>1,2</sup>, QIN Likang<sup>1</sup>, LIANG Yixin<sup>3</sup>

(1. School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guiyang Vocational and Technical College, Guiyang 550081, China; 3. Guizhou Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** Three technologies of supercritical CO<sub>2</sub> extraction (SPE), *n*-butane subcritical extraction (BSE) and petroleum ether Soxhlet extraction (PSE) were adopted to extract coix bran oil. Contents of As, Pb, Cd, Hg, Cu, Zn and Mn in coix bran, coix bran oil and coix bran meal were tested. The results showed that the contents of Hg, Cu, Zn and Mn in coix bran oil extracted by SPE were relatively low, especially the content of Cu was obviously lower than that of the other two technologies. While the contents of Hg, Zn and Mn in coix bran oil extracted by PSE were the highest. Among the three oil extraction technologies, the heavy metal mobility ratio of Hg in coix bran was the highest (reaching 24.47%, 31.91% and 89.36%), followed by Cu (reaching 14.65%, 23.79% and 16.83%), while the mobility ratios of other heavy metals were relatively low. In addition, after safety assessment of heavy metal, except that the Pb contents in coix bran oils extracted by SPE and BSE were slight polluted (pollution indexes were 1.074 and 1.017, respectively), all the rest heavy metals were within the safety range. As, Pb, Cu and Mn pollution existed in these three coix bran meals.

**Key words:** coix bran oil; coix bran meal; heavy metal; flow direction; safety assessment

收稿日期: 2017-12-24; 修回日期: 2018-04-23

基金项目: 贵州省农业攻关项目 (黔科农合 G 字 (2012) 4001); 贵州省科技厅重大专项项目 (黔科合重大专项字 (2014) 6023 号); 贵州省科技厅重大专项项目 (黔科合重大专项字 (2013) 6010-5 号)

作者简介: 涂 鸿 (1990), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品营养与安全 (E-mail) 648904300@qq.com。

通信作者: 秦礼康, 教授, 博士 (E-mail) likangqin@126.com。

薏米是一种既有丰富营养又有药理作用的药食两用资源, 其中脂肪酸、薏苡仁酯及多糖因具有生物活性成分而备受关注, 其功效已被广泛研究<sup>[1]</sup>。Ukita 等<sup>[2]</sup>于 1961 年首次从薏米中分离出了薏苡仁

酯,经过分析,认为其中抗癌的有效成分为甘油三酯;Huang等<sup>[3]</sup>研究发现,薏米甲醇提取物能诱导癌细胞周期停止和凋亡,阻止癌细胞增殖;Yun等<sup>[4]</sup>研究发现,薏米提取物可有效降低血脂,调节血压;Yoh等<sup>[5]</sup>研究发现薏米提取物可以显著提高人体内T淋巴细胞和自然杀伤细胞的数量,对人体免疫力的提升有显著作用。

薏米糠作为薏仁谷初加工的主要副产品,约占薏仁谷总质量的5%,因富含生物活性的脂肪酸而倍受关注。薏米糠油中含有19种主要脂肪酸,其中亚油酸及其同分异构体含量超过35%,符合国际卫生组织推荐的健康营养比例;薏米糠油提取后所剩的薏米糠粕也是优质的动物饲料原料。

重金属如汞、镉、铅以及类金属砷等生物毒性较为显著,在人体内具有血液毒性、神经毒性、肾毒性等,可造成不可逆的健康损害<sup>[6]</sup>。本课题组前期研究发现,薏米糠富集了较多的重金属Pb、Cu、Zn、Mn<sup>[7-8]</sup>,作为油用原料存在重金属污染迁移。因此,薏米糠副产品薏米糠油及薏米糠粕残留重金属的食用和饲用安全值得关注。

本试验首次研究了生产上常用的超临界CO<sub>2</sub>萃取和正丁烷亚临界浸出以及实验室常用的石油醚索氏抽提3种工艺提取薏米糠油过程中重金属的流向及其安全性,以期对薏米糠油和薏米糠粕的开发利用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

供试薏米糠来自厂家生产线。

As标准溶液(GSB G 62028-90,10% HCl介质,1 000 μg/L)、Cu标准溶液(GSB G 62023-90,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质,1 000 μg/L)、Pb标准溶液(GSB 04-1742-2004,1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>介质,1 000 μg/L)、Cd标准溶液(GSB 04-1721-2004,1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>介质,1 000 μg/L)、Zn标准溶液(GSB 04-1961-2004,1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>介质,1 000 μg/L)、Mn标准溶液(GSB 04-1736-2004,1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>介质,1 000 μg/L),国家有色金属及电子材料分析测试中心;高氯酸(优级纯),盐酸(优级纯),硫酸(优级纯),硝酸(优级纯),硼氢化钾(含量>95%),氢氧化钾(含量>82%),石油醚(优级纯,沸程60~90℃),正丁烷。

#### 1.1.2 仪器与设备

FOSS Soxtec 8000全自动索氏抽提系统:丹麦

FOSS; HA120-40-0.5型超临界CO<sub>2</sub>萃取装置:南通仪创实验仪器有限公司;CEB-5L正丁烷亚临界萃取仪:郑州四维生物科技有限公司;ZK-FDV-98超细粉碎机:北京中科浩宇;AF-610D2原子荧光仪:北京北分瑞利;AAAnalyst 600石墨炉原子吸收仪:美国Perkin-Elmer;DMA80汞分析仪:意大利LabTech;contrAA300连续光源火焰原子吸收仪:德国Jena。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 薏米糠油制备

为尽可能提高薏米糠出油率,将原料薏米糠在85℃下干燥8h,水分控制在10%以下;之后将薏米糠破碎到200目备用。

超临界CO<sub>2</sub>萃取(SPE)试验流程<sup>[9-12]</sup>:将备用样品分两次投入萃取釜中,每次投料量80g,萃取压力24MPa,萃取温度40℃,分离压力5MPa,分离温度50℃,萃取时间90min。

正丁烷亚临界浸出(BSE)试验流程<sup>[13-15]</sup>:将备用样品分两次加入萃取罐中,每次加入500g,萃取压力0.4MPa,萃取温度40℃,萃取时间70min,经离心(转速16 000 r/min)、过滤后获得薏米糠油。

索氏抽提(PSE)试验流程<sup>[16-18]</sup>:分别称取3.0g样品置于6个铝杯中,加入70mL石油醚,抽提温度设定在95℃,抽提时间40min。

#### 1.2.2 重金属含量测定

将薏米糠以0.1 mol/L的稀盐酸洗净,后用去离子水淋洗2~3次,最后放入红外烘箱中85℃烘干,以22 000 r/min的破碎机粉碎3次,取2g粉样(200目)于三角瓶中加入约50mL的HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>(体积比1:4)进行湿法消化,取消化液上机测定As、Cu、Pb、Cd、Zn、Mn含量。测定Hg元素的样品阴凉通风处自然干燥后取0.1g样品上机测定。

薏米糠油每份样品取0.5g于三角瓶中加入约50mL的HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>(体积比1:4)进行湿法消化,取消化液上机测定As、Cu、Pb、Cd、Zn、Mn含量。测定Hg元素时取0.1g薏米糠油上机测定。

As元素采用AF-610D2原子荧光仪进行测定总砷含量,样品经还原后测定其中的三价砷含量;Pb、Cd元素采用AAAnalyst 600石墨炉原子吸收仪进行测定;Hg元素采用DMA80汞分析仪进行测定;Cu、Zn、Mn采用contrAA300连续光源火焰原子吸收仪进行测定。

#### 1.2.3 薏米糠油生产过程中重金属的迁移率

薏米糠油中重金属迁移率=薏米糠油中重金属含量/薏米糠中重金属含量×100%。

### 1.2.4 薏米糠油安全评价

按照 GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》:谷物碾磨加工品 As 污染限量 $\leq 0.5$  mg/kg;谷物及其制品 Pb 污染限量 $\leq 0.2$  mg/kg;谷物及其制品 Cd 污染限量 $\leq 0.1$  mg/kg;谷物及其制品 Hg 污染限量 $\leq 0.02$  mg/kg。Cu、Zn、Mn 为人体必须微量元素,其每日合理摄入范围分别为 0.8~2.5 mg、7.5~13 mg、3.0~4.5 mg<sup>[19]</sup>,但有研究<sup>[20-21]</sup>表明过量摄入 Cu、Zn、Mn 也会导致危害;因贵州上述矿产资源丰富,可能存在相应污染,而 Cu、Zn、Mn 又无相应标准,为评估 Cu、Zn、Mn,本文以每天摄入谷粮类食物 250~400 g 为基准,将 Cu、Zn、Mn 污染限量分别设为 $\leq 10$  mg/kg、 $\leq 50$  mg/kg、 $\leq 20$  mg/kg。

采用单项污染指数评价工艺,单项污染指数  $P_i$  根据样品中污染物含量与相应评价标准进行计算,其计算公式为:

$$P_i = C_i/S_i$$

式中: $C_i$ 为测量值; $S_i$ 为污染物评价标准。

$P_i < 1$  说明未受到污染; $P_i > 1$  则说明受到了污染,其中  $P_i$  小于等于 0.7 为优良,小于等于 1.0 为安全,小于等于 2.0 为轻度污染,小于等于 3.0 为中度污染,大于 3.0 为重度污染。

### 1.2.5 数据统计与分析

使用 Excel 和 SPSS 22.0 软件处理实验数据进行差异分析和显著性检验。所有试验设 3 次重复。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同工艺下薏米糠油重金属含量对比

3 种方法提取薏米糠油的出油率见图 1。

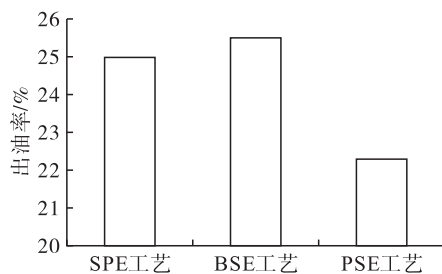


图 1 不同工艺薏米糠出油率

由图 1 可知,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺出油率为 25.00%,正丁烷亚临界浸出工艺出油率为 25.50%,石油醚索氏抽提工艺出油率为 22.30%。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺与石油醚索氏抽提工艺相比具有更高的出油率,但 3 种工艺出油率不存在显著差异。

3 种工艺提取薏米糠油的重金属含量见表 1。由表 1 可知,分析对比 3 种工艺提取的薏米糠油,在置信度  $\alpha = 0.05$  下进行方差分析。As 在 3 种工艺提取的薏米糠油中均未检出。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油 Pb 含量显著大于正丁烷亚临界浸出工艺和石油醚索氏抽提工艺薏米糠油 Pb 含量,为 0.107 4 mg/kg;石油醚索氏抽提工艺薏米糠油 Pb 含量最低,为 0.043 2 mg/kg。正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油 Cd 含量显著大于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油和石油醚索氏抽提工艺薏米糠油 Cd 含量,为 0.011 2 mg/kg;石油醚索氏抽提工艺薏米糠油中 Cd 含量最低,为 0.000 7 mg/kg。石油醚索氏抽提工艺薏米糠油 Hg 含量显著大于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油 Hg 含量,为 0.008 4 mg/kg;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油 Hg 含量最低,为 0.002 3 mg/kg。3 种工艺薏米糠油中 Cu 含量差异显著,正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油 Cu 含量最高,为 5.467 mg/kg,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油 Cu 含量最低,为 3.367 mg/kg。石油醚索氏抽提工艺和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油中的 Zn 含量差异不显著,但两者显著大于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油 Zn 含量;石油醚索氏抽提工艺薏米糠油 Zn 含量最高,为 6.53 mg/kg;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油 Zn 含量最低,为 4.35 mg/kg。石油醚索氏抽提工艺薏米糠油中的 Mn 含量显著高于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油的 Mn 含量,为 2.533 mg/kg;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油的 Mn 含量最低,为 0.866 7 mg/kg。

表 1 不同工艺提取薏米糠油重金属含量

元素	SPE 工艺米糠油	BSE 工艺米糠油	PSE 工艺米糠油
As	未检出	未检出	未检出
Pb	0.107 4 ± 0.123 1 <sup>a</sup>	0.101 7 ± 0.110 7 <sup>b</sup>	0.043 2 ± 0.037 5 <sup>b</sup>
Cd	0.001 1 ± 0.001 01 <sup>b</sup>	0.011 2 ± 0.006 2 <sup>a</sup>	0.000 7 ± 0.000 7 <sup>b</sup>
Hg	0.002 3 ± 0.000 9 <sup>b</sup>	0.003 0 ± 0.000 5 <sup>b</sup>	0.008 4 ± 0.000 6 <sup>a</sup>
Cu	3.367 0 ± 0.057 7 <sup>c</sup>	5.467 0 ± 0.057 7 <sup>a</sup>	3.868 0 ± 0.057 7 <sup>b</sup>
Zn	4.350 0 ± 0.255 1 <sup>b</sup>	6.240 0 ± 0.017 3 <sup>a</sup>	6.530 0 ± 0.043 6 <sup>a</sup>
Mn	0.866 7 ± 0.057 7 <sup>b</sup>	0.933 3 ± 0.472 6 <sup>b</sup>	2.533 0 ± 0.230 9 <sup>a</sup>

注:表中同行不同字母代表差异性显著。

综上可知,在检出的 Pb、Cd、Hg、Cu、Zn、Mn 6 种元素中,石油醚索氏抽提工艺薏米糠油中 Hg、Zn、Mn 显著高于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油;Hg、Mn 显著高于正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油,这几种元素在石油醚索氏抽提工艺薏米糠油中含量最高。

因此,从所检出的重金属的种类来说,石油醚索氏抽提工艺薏米糠油重金属污染高于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油的。

## 2.2 薏米糠油生产过程中的重金属迁移(见表2)

表2 不同工艺薏米糠油提取过程中重金属迁移率

重金属	工艺	含量/(mg/kg)			迁移率/%
		薏米糠油	薏米糠	薏米糠粕	
As	SPE 工艺	未检出		1.808 ± 0.229 1	-
	BSE 工艺	未检出	1.922 ± 0.028 01	1.818 ± 0.292 1	-
	PSE 工艺	未检出		1.909 ± 0.048 5	-
Pb	SPE 工艺	0.107 4 ± 0.123 1		0.520 1 ± 0.133 1	4.79
	BSE 工艺	0.101 7 ± 0.110 7	2.242 ± 0.415 7	0.453 2 ± 0.024 4	4.54
	PSE 工艺	0.043 2 ± 0.037 5		0.326 2 ± 0.006 6	1.93
Cd	SPE 工艺	0.001 1 ± 0.001 01		0.039 3 ± 0.011 2	0.47
	BSE 工艺	0.011 2 ± 0.006 2	0.211 0 ± 0.006 3	0.037 4 ± 0.010 9	5.31
	PSE 工艺	0.000 7 ± 0.000 7		0.011 2 ± 0.006 2	0.33
Hg	SPE 工艺	0.002 3 ± 0.000 9		0.011 1 ± 0.000 1	24.47
	BSE 工艺	0.003 0 ± 0.000 5	0.009 4 ± 0.000 7	0.011 7 ± 0.000 2	31.91
	PSE 工艺	0.008 4 ± 0.000 6		0.003 0 ± 0.000 5	89.36
Cu	SPE 工艺	3.367 0 ± 0.057 7		22.34 ± 0.138 9	14.65
	BSE 工艺	5.467 0 ± 0.057 7	22.98 ± 0.050 0	20.57 ± 0.421 0	23.79
	PSE 工艺	3.868 0 ± 0.057 7		13.80 ± 0.173 2	16.83
Zn	SPE 工艺	4.350 0 ± 0.255 1		27.01 ± 0.268 1	2.80
	BSE 工艺	6.240 0 ± 0.017 3	155.20 ± 1.934	28.45 ± 0.160 0	4.02
	PSE 工艺	6.530 0 ± 0.043 6		50.56 ± 0.124 1	4.21
Mn	SPE 工艺	0.866 7 ± 0.057 7		82.79 ± 0.443 4	1.01
	BSE 工艺	0.933 3 ± 0.472 6	86.02 ± 1.242	80.47 ± 0.375 2	1.08
	PSE 工艺	2.533 0 ± 0.230 9		40.90 ± 0.130 1	2.94

由表2可知,从不同工艺生产过程中重金属的迁移状况来看,石油醚索氏抽提工艺的 Hg 迁移率较高,达到了 89.36%,而超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺也分别达到了 24.47% 和 31.91%,重金属迁移率较高。其次是 Cu 元素迁移率较高,正丁烷亚临界浸出工艺下 Cu 迁移率达到了 23.79%,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和石油醚索氏抽提工艺下 Cu 迁移率也分别达到了 14.65% 和 16.83%。其他元素在 3 种工艺下的迁移率都较低,但超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺的 Pb 迁移率高于石油醚索氏抽提工艺;正丁烷亚临界浸出工艺下 Cd 迁移率高于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和石油醚索氏抽提工艺下的迁移率。除此之外,薏米糠粕中重金属含量用出油率折算了质量后,Hg 和 Cu 元素出现了薏米糠油和薏米糠粕重金属含量之和大于薏米糠重金属含量的情况,造成这种状况的可能原因有两个:一是在提取过程中外源 Hg 和 Cu 有可能通过溶剂、设备等途径进入薏米糠油和薏米糠粕中。二是因为 Hg 元素含量较少且检测的时

候容易受到干扰造成检测结果误差。

3 种不同提取工艺下重金属迁移率的差异可能原因是:①采用不同的提取溶剂可能造成重金属迁移率差异;②提取温度和提取时间可能会影响重金属迁移率;③超临界流体和亚临界流体的萃取特性对重金属迁移率可能产生不同程度影响,研究表明超临界工艺与亚临界工艺提取的油脂中均有重金属残留。

## 2.3 薏米糠油及薏米糠粕安全评价(见表3、表4)

表3 不同工艺薏米糠油安全评价

重金属	SPE 工艺 薏米糠油	BSE 工艺 薏米糠油	PSE 工艺 薏米糠油
As	未检出	未检出	未检出
Pb	1.074	1.017	0.432
Cd	0.010 7	0.111 7	0.006 7
Hg	0.113 5	0.151 5	0.420 0
Cu	0.336 7	0.546 7	0.386 8
Zn	0.087 0	0.124 8	0.130 6
Mn	0.043 3	0.046 7	0.126 6

注:表中数据为污染指数,下同。

由表 3 可知,使用单项污染指数评价法对 3 种工艺提取的薏米糠油的安全性进行评价,3 种工艺提取的薏米糠油的重金属含量除 Pb 外均无污染,为安全的产品。Pb 在超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺薏米糠油和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠油中出现了轻度污染,只有石油醚索氏抽提工艺未出现污染。

表 4 不同工艺薏米糠粕安全评价

重金属	SPE 工艺 薏米糠粕	BSE 工艺 薏米糠粕	PSE 工 薏米糠粕
As	3.616	3.636	3.818
Pb	2.510	2.266	1.631
Cd	0.393	0.374	0.112
Hg	0.555	0.585	0.150
Cu	2.234	2.057	1.380
Zn	0.540	0.569	1.011
Mn	4.140	4.024	2.045

由表 4 可知,薏米糠粕中 As、Pb、Cu 和 Mn 存在污染,作为饲料加工原料时需要予以关注。3 种提取工艺所得薏米糠粕均出现了 As 重度污染;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠粕出现了 Pb 中度污染,石油醚索氏抽提工艺薏米糠粕存在 Pb 轻度污染;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠粕出现了 Cu 中度污染,石油醚索氏抽提工艺薏米糠粕存在 Cu 轻度污染;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺薏米糠粕出现了 Mn 重度污染,石油醚索氏抽提工艺薏米糠粕存在 Mn 中度污染;石油醚索氏抽提工艺薏米糠粕出现了 Zn 轻度污染;Cd、Hg 在薏米糠粕中含量均在安全范围内。

### 3 结 论

(1)3 种提取工艺中,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺所得薏米糠油 Cu 含量显著低于其他两种工艺,但超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺下 Pb 含量最高,并且达到了轻度污染的程度;正丁烷亚临界浸出工艺下所得薏米糠油 Cd、Cu 两种重金属含量最高;石油醚索氏抽提工艺下所得薏米糠油 Hg、Zn 和 Mn 3 种重金属含量最高。

(2)对比超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺、正丁烷亚临界浸出工艺和石油醚索氏抽提工艺下的重金属迁移率,结果表明, Hg 迁移率较高,3 种工艺分别达到了 24.47%、31.91% 和 89.36%;3 种工艺下 Cu 迁移率达到了 14.65%、23.79% 和 16.83%,迁移率较高,仅次于 Hg。其余重金属元素迁移率均较低。

(3)对 3 种提取工艺所得薏米糠油进行安全评价,结果表明,除超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺和正丁烷亚临界浸出工艺提取的薏米糠油中出现 Pb 轻度污染外,

其余重金属均在安全范围内。

(4)对 3 种提取工艺所得薏米糠粕进行安全评价,结果表明,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺下 As 重度污染、Pb 中度污染、Cu 中度污染、Mn 重度污染;正丁烷亚临界浸出工艺下 As 重度污染、Pb 中度污染、Cu 中度污染、Mn 重度污染;石油醚索氏抽提工艺下 As 重度污染、Pb 轻度污染、Cu 轻度污染、Zn 轻度污染、Mn 中度污染。Cd、Hg 均未出现超标。

### 参考文献:

- [1] LEE M Y, LIN H Y, CHENG F, et al. Isolation and characterization of new lactam compounds that inhibit lung and colon cancer cells from adlay (*Coix lachrymal-jobi* L. Var. *Ma-yuen* stapf) bran [J]. Food Chem Toxicol, 2008, 46(6): 1933-1939.
- [2] UKITA T, TANIMURA A. Studies on anti-tumor component in seeds of *coix lachryma-jobi* L. Var. *Ma-yuen* (*rome*) stapf. I. isolation and anti-tumor activity of coix-enolide [J]. Chem Pharmac Bull, 1961, 9(1): 43-53.
- [3] HUANG Y C, HUNG W C, CHANG H C. Antiproliferative and chemopreventive effects of adlay seed on lung cancer in vitro and in vivo [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(12): 3656-3660.
- [4] YUN S J, JUNG B, KIM S O. Hypolipidemic effects of crude extract of adlay seed (*Coix lachrymajobi* var. *mayuen*) in obesity rat fed high fat diet: relations of TNF- $\alpha$  and leptin mRNA expressions and serum lipid levels [J]. Life Sci, 2004, 75(11): 1391-1404.
- [5] YOH H, TATSUNARI K, NOBUYUKI A, et al. Chinese medicine, coix seeds increase peripheral cytotoxic T and NK cells [J]. Biotherapy, 1992, 5(3): 201-203.
- [6] NEEDLEMAN H L, SCHELL A, BELLINGER D. The long-term effects of exposure to low doses of lead in childhood [J]. N Engl J Med, 1990, 322: 83-85.
- [7] 涂鸿, 秦礼康, 韦柳燕, 等. 不同设备和工艺加工薏仁谷精米和碎米重金属污染评价 [J]. 中国酿造, 2016, 35(3): 120-123.
- [8] 涂鸿, 秦礼康, 梁艺馨, 等. 薏仁谷初加工产品重金属增量污染剖析 [J]. 中国粮油学报, 2017(6): 35-38.
- [9] 任飞, 韩发, 石丽娜, 等. 二氧化碳超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术在植物油脂提取中的应用 [J]. 中国油脂, 2010, 35(5): 14-19.
- [10] COCERO M J, CALVO L. Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures [J]. J Am Oil Chem Soc, 1996, 73(11): 1573-1578.
- [11] 万楚筠, 胡双喜, 李文林, 等. 二氧化碳超临界 CO<sub>2</sub> 萃取脱皮菜籽饼粕油脂的可行性 [J]. 农业工程学报, 2014, 30(9): 272-278.

(下转第 112 页)

- [2] STEPHENSON P G, MOORE C M, TERRY M J, et al. Improving photosynthesis for algalbiofuels: toward a green revolution [J]. Trends Biotechnol, 2011, 29(12):615.
- [3] CARIOCA J O, HILUY FILHO J J, LEAL M R, et al. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil [J]. Biotechnol Adv, 2009, 27(6):1043 – 1050.
- [4] ZHAO Y, LI D, DING K, et al. Production of biomass and lipids by the oleaginous microalgae *Monoraphidium* sp. QLY – 1 through heterotrophic cultivation and photo – chemical modulator induction [J]. Bioresour Technol, 2016, 211:669 – 676.
- [5] ZHAO Y, SHANG M, XU J W, et al. Enhanced astaxanthin production from a novel strain of *Haematococcus pluvialis*, using fulvic acid [J]. Process Biochem, 2015, 50(12):2072 – 2077.
- [6] PICCOLO A, NARDI S, CONCHERI G. Structural characteristics of humic substances as related to nitrate uptake and growth regulation in plant systems [J]. Soil Biol Biochem, 1992, 24(4):373 – 380.
- [7] AHMAD R, JABEEN N. Demonstration of growth improvement in sunflower (*Helianthus annuus* L.) by the use of organic fertilizers under saline conditions [J]. Pak J Bot, 2009, 41(3):1373 – 1384.
- [8] HEO S J, KO S C, KANG S M, et al. Cytoprotective effect of fucoxanthin isolated from brown algae *Sargassum siliquastrum*, against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – induced cell damage [J]. Eur Food Res Technol, 2008, 228(1):145 – 151.
- [9] LLIAK K J, SCHMITTGEN T D. Analysis of relative gene expression data using real – time quantitative PCR and the 2<sup>- $\Delta\Delta$ CT</sup> method [J]. Methods, 2001, 25(4):402 – 408.
- [10] 陶翠丽, 袁重桂, 阮成旭, 等. 不同植物激素对长茎葡萄蕨藻生长的影响 [J]. 福州大学学报, 2017, 45(2):291 – 295.
- [11] BABU A G, WU X, KABRA A N, et al. Cultivation of an indigenous *Chlorella sorokiniana*, with phytohormones for biomass and lipid production under N – limitation [J]. Algal Res, 2017, 23:178 – 185.
- [12] 彭桂莹, 陈永玲, 韩玉珍, 等. 乳酸对铜绿微囊藻的抑藻效应及机理 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(4):1167 – 1172.
- [13] MALLICK N, MOHN F H. Reactive oxygen species: response of algal cells [J]. J Plant Physiol, 2000, 157(2):183 – 193.
- [14] 杨淑慎, 高俊凤. 活性氧、自由基与植物的衰老 [J]. 西北植物学报, 2001, 21(2):36 – 41.
- [15] CHEN G Q. Lipid and fatty acid composition and their biosyntheses in relation to carotenoid accumulation in the microalgae *Nitzschia laevis* (Bacillariophyceae) and *Haematococcus pluvialis* (Chlorophyceae) [J]. Biol Sci, 2007, 32(1):1991 – 1998.
- [16] 车绕琼, 黄力, 王琳, 等. 葡萄糖对单针藻异养、兼养生长及油脂合成的影响 [J]. 中国生物工程杂志, 2015, 35(11):46 – 51.
- [17] ZHANG Y, ADAMS I P, RATLEDGE C. Malic enzyme: the controlling activity for lipid production? Overexpression of malic enzyme in *Mucor circinelloides* leads to a 2.5 – fold increase in lipid accumulation [J]. Microbiology, 2007, 153(7):2013 – 2025.
- [18] IKARAN Z, SUAREZ – ALVAREZ S, URRETA I, et al. The effect of nitrogen limitation on the physiology and metabolism of *Chlorella vulgaris* var L3 [J]. Algal Res, 2015, 10:134 – 144.
- [19] DAVIS M S, SOLBIATI J, CRONAN J E. Overproduction of acetyl – CoA carboxylase activity increases the rate of fatty acid biosynthesis in *Escherichia coli* [J]. J Biol Chem, 2000, 275(37):28593 – 28598.
- [20] 王琳, 余旭亚, 赵鹏, 等. 微藻油脂生物合成与 ACCase、PEPC 相关性的研究进展 [J]. 中国油脂, 2013, 38(2):56 – 60.
- [12] 马晓燕, 吴茂玉, 朱凤涛, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取功能性油脂的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(13):358 – 362.
- [13] 李冰. 正丁烷亚临界萃取文冠果籽油工艺的响应面优化 [J]. 中国油脂, 2015, 40(2):19 – 23.
- [14] 管晓盛, 车科, 肖苏尧, 等. 正丁烷亚临界萃取茶籽油的工艺研究 [J]. 现代食品科技, 2012, 28(1):56 – 60.
- [15] 张明, 万楚筠, 黄凤洪. 正丁烷亚临界萃取菜籽脱皮低温压榨饼中油脂 [J]. 中国油脂, 2015, 40(5):14 – 17.
- [16] WANG P, ZHANG Q H, WANG Y W, et al. Assessment of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave – assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples [J]. Anal Chim Acta, 2010, 663(1):43 – 48.
- [17] 张梦, 程露萍, 李昌灵, 等. 三种浸提方法从普通小球藻中提取油脂的比较研究 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(8):245 – 248.
- [18] 方敏, 丁小霞, 李培武, 等. 索氏抽提测定含油量的方法改良及其应用 [J]. 中国油料作物学报, 2012, 34(2):210 – 214.
- [19] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 2013.
- [20] 李宁, 张宏群, 张征, 等. 济南市成人铜和锰摄入量及血清铜和锰含量参考值范围 [J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(1):66 – 67.
- [21] 王涛, 殷建忠, 杨科峰, 等. 矿区成年居民膳食铜、铁和锌的摄入量调查及测定方法比较 [J]. 上海交通大学学报(医学版), 2010, 30(11):1412 – 1415.

(上接第 96 页)