

蒙脱土对植物油脱色效果的综合评价

黄俊圻¹, 张海龙^{1,2}, 吕晓雅¹, 谌刚³, 胡勇杰³,
李冰⁴, 龚任⁴, 齐玉堂^{1,2}, 张维农^{1,2}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 湖北省油脂精细化工工程技术研发中心, 武汉 430023;
3. 湖北三鼎科技有限公司, 湖北鄂州 436060; 4. 国粮武汉科学研究设计院有限公司, 武汉 430079)

摘要:为了开发高效、环保的食用油脱色剂,以—种环保方法(半干法)生产的蒙脱土为研究对象,研究其在不同脱色条件(脱色温度、脱色时间和脱色剂添加量)下对大豆油、葵花籽油和菜籽油品质的影响。结果表明:该蒙脱土具有吸附色素和过氧化物从而降低油脂红值和过氧化值的作用,与脱色前相比,大豆油、葵花籽油和菜籽油的红值最大降幅分别为77.4%、92.3%和87.2%,过氧化值最大降幅分别为82.7%、83.2%和91.2%;蒙脱土用于3种植物油的脱色,植物油中总甾醇和总生育酚含量下降,而酸值总体上缓慢上升。进一步研究发现,在相同的脱色条件下,蒙脱土对大豆油、葵花籽油和菜籽油的酸值、总甾醇含量和吸油率的影响结果均优于活性白土,尤其是吸油率几乎是活性白土的一半。蒙脱土可替代活性白土用于对色泽要求不是很高的植物油脱色中。

关键词:蒙脱土;脱色;植物油;活性白土

中图分类号:TS224;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)06-0015-06

Comprehensive evaluation of the bleaching effect of montmorillonite on vegetable oil

HUANG Junqi¹, ZHANG Hailong^{1,2}, LYU Xiaoya¹, CHEN Gang³, HU Yongjie³,
LI Bing⁴, GONG Ren⁴, QI Yutang^{1,2}, ZHANG Weinong^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Engineering Research Center of Lipid - Based Fine Chemicals of Hubei Province, Wuhan 430023, China;
3. Hubei Sanding Technology Co., Ltd., Ezhou 436060, Hubei, China; 4. China Grain Wuhan Scientific Research and Design Institute Co., Ltd., Wuhan 430079, China)

Abstract: The effects of montmorillonite produced with the semi-dry method on the qualities of soybean oil, sunflower seed oil and rapeseed oil under different bleaching conditions (bleaching temperature, bleaching time and dosage) were investigated to develop an efficient and environmentally friendly bleaching agent for edible oil. The results showed that the bleaching agent (montmorillonite) had the function of adsorbing pigments and peroxides to reduce red value and peroxide value. Compared with oils before bleaching, the red value of soybean oil, sunflower seed oil and rapeseed oil was decreased by 77.4%, 92.3% and 87.2% (the largest reduction), respectively, the peroxide value was decreased by 82.7%, 83.2% and 91.2% (the largest reduction), respectively. When montmorillonite was used for

the bleaching of three kinds of vegetable oils, the content of total sterols and total tocopherols in vegetable oils decreased, while the acid value increased slowly. Further research found that the effect of montmorillonite on the acid value, total sterol content and oil absorption rate of soybean oil, sunflower seed oil and rapeseed oil was better than that of activated clay under the same

收稿日期:2021-06-19;修回日期:2021-12-11

基金项目:“十三五”国家重点研发计划课题(2020YFC1606805)

作者简介:黄俊圻(1996),女,硕士研究生,研究方向为油料深加工(E-mail)977494418@qq.com。

通信作者:张海龙,讲师(E-mail)zhanghailong@whpu.edu.cn;张维农,教授(E-mail)zhangweinong@163.com。

bleaching conditions, especially the oil absorption rate was almost half of that of the activated clay. Montmorillonite can be used as a substitute for activated clay in the bleaching of vegetable oils where the colour requirements are not very high.

Key words: montmorillonite; bleaching; vegetable oil; activated clay

脱色是食用植物油精炼的关键工艺。脱色不仅可以脱除油脂中的天然色素和合成色素,还可以脱除油脂中残留的皂和胶质、过氧化物、微量金属、有毒有害物质(苯并芘、黄曲霉毒素)等,为后续脱臭和分提等工序的正常进行提供保障^[1-5]。

目前油脂脱色的方法主要有吸附脱色、超声波辅助脱色、光能脱色、酶脱色和膜脱色等^[6-10],而油脂工业中广泛使用的脱色方法是吸附脱色。脱色剂主要包括活性白土、凹凸棒土、活性炭等。活性白土具有较大的比表面积和孔隙度,对叶绿素、类胡萝卜素和胶溶性杂质等有较强的吸附能力,但吸油率高且脱色油易返酸、返色、产生异味^[11],且制备过程需要浓硫酸浸泡和大量水洗脱酸处理,易造成环境污染;与活性白土相比,凹凸棒土活性偏低,且过滤困难;活性炭具有细致多孔的结构和较大的微孔比表面积,对蓝、绿色素和红色素有很强的吸附能力,且不会产生异味,但脱色后过滤速度慢、吸油率高、价格昂贵,常与活性白土复配使用^[12]。因此,探寻高效、环保的食用油脱色剂,降低油脂脱色成本,减少环境污染,一直是油脂行业研究的热点。

蒙脱土是一种层状硅酸盐矿物质,价格低廉,具有较大的比表面积和较强的吸附性能,经适当改性处理,可用于食品、药品和化工行业^[13]。彭倩^[14]采用阳离子表面活性剂(聚羟基铝阳离子、十二胺、十六烷基三甲基溴化铵)制备了一系列改性蒙脱土并用于油脂脱色且脱色效果较好,但改性方法复杂,需要酸碱处理,且改性后的蒙脱土用于食用油脱色的安全性有待研究。目前,有采用半干法生产的具有吸附脱色潜能的蒙脱土,且其生产过程环保,无废水。基于此,本文以上述蒙脱土为研究对象,将其用于食用油(大豆油、葵花籽油和菜籽油)脱色,考察其不同脱色条件(脱色温度、脱色剂添加量和脱色时间)下对食用油品质的影响,旨在拓宽蒙脱土的应用领域,也为食用油脱色提供新的高效、环保脱色剂。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

菜籽油、大豆油、葵花籽油,均为实验室自制的

脱胶脱酸后的油(以下称脱酸油);蒙脱土,湖北三鼎科技有限公司;豆甾醇(纯度95%)、谷甾醇(纯度98%)、 α -生育酚(纯度98%)、 γ -生育酚(纯度94%)和 δ -生育酚(纯度98%)标品,百灵威科技有限公司;菜油甾醇(纯度98%),上海源叶生物科技有限公司;乙醚、异丙醇、三氯甲烷、冰乙酸、无水乙醇、氢氧化钠、硫代硫酸钠、抗坏血酸均为分析纯,甲醇为色谱纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

DF-101S集热式磁力搅拌水浴锅、YRE2000E旋转蒸发器,巩义予华仪器有限责任公司;Agela Technologies FL-LC050/100型色谱泵、Agela Technologies UV200/2000D型紫外-可见光检测器、Agela Technologies HP-Q-P010型高效液相色谱仪,天津博纳艾杰尔科技有限公司;WSL-2比较测色仪,上海仪电物理光学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 植物油脱色

称取60 g油样(脱酸油),置于150 mL圆底烧瓶中,加入一定量脱色剂,抽真空,在一定油浴温度和时间下磁力搅拌脱色,真空状态下冷却,抽滤得到脱色油。脱色剂的吸油率(Y)按式(1)计算。

$$Y = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为抽滤前脱色剂质量,g; m_1 为抽滤后脱色剂质量,g。

采用单因素实验考察不同脱色时间、脱色温度和脱色剂添加量下,蒙脱土脱色对3种植物油色泽、酸值、过氧化值、总生育酚含量和总甾醇含量的影响。分析脱色时间的影响时,大豆油脱色温度为95℃,脱色剂添加量为3%;葵花籽脱色温度为80℃,脱色剂添加量为3%;菜籽油脱色温度为95℃,脱色剂添加量为3%。分析脱色剂添加量的影响时,大豆油脱色时间为30 min,脱色温度为95℃;葵花籽油脱色时间为30 min,脱色温度为80℃;菜籽油脱色时间为20 min,脱色温度为95℃。分析脱色温度的影响时,大豆油脱色时间为30 min,脱色剂添加量为4%;葵花籽油脱色时间为30 min,脱色剂添加量为3%;菜籽油脱色时间为20 min,脱色剂添加量为4%。

1.2.2 油脂理化指标检测

色泽检测参照 GB/T 22460—2008;酸值检测参照 GB 5009.229—2016;过氧化值检测参照 GB 5009.227—2016。

1.2.3 总甾醇和总生育酚含量的检测

1.2.3.1 样品预处理

准确称取 2 g 油样于皂化瓶中,加入 5 mL 抗坏血酸溶液(0.1 g/mL)和 20 mL 氢氧化钾乙醇溶液(1 mol/L),于 90 °C 回流 30 min。将皂化后的油样移入分液漏斗中,用 100 mL 水洗涤皂化瓶 2~3 次,洗液并入分液漏斗中,再用 100 mL 乙醚分 3 次洗涤皂化瓶,洗液并入分液漏斗中。振荡分液漏斗 2 min,静置分层,弃去水层,用一定量的水洗涤分液漏斗的乙醚层,至水层不显碱性,收集乙醚层。再用少量乙醚沿漏斗壁洗涤漏斗 2~3 次,收集并合并乙醚层。最后将乙醚萃取液用旋转蒸发器除去溶剂,再用色谱纯甲醇定容至 25 mL,待测。

1.2.3.2 标准溶液配制

总生育酚标准溶液的配制:分别称取 20 mg 3 种生育酚标准品,用甲醇溶解并定容至 10 mL,得到 2 mg/mL 的 3 种生育酚母液,经稀释配制成不同质量浓度梯度的标准溶液。

甾醇标准溶液的配制:分别称取 20 mg 3 种甾醇标准品,用甲醇溶解并定容至 10 mL,得到 2 mg/mL 的 3 种甾醇母液,稀释成不同质量浓度梯度的标准溶液。

1.2.3.3 检测条件

Luna C18 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm);流动相为甲醇;检测波长 210 nm;流速 1 mL/min;柱温 28 °C;进样量 20 μL。

1.2.3.4 总甾醇和总生育酚含量计算

采用高效液相色谱仪对标准溶液进行分析,制作标准曲线,再采用高效液相色谱仪对样品进行分析,根据标准曲线计算 3 种生育酚和甾醇含量。总甾醇含量为豆甾醇、谷甾醇和菜油甾醇 3 种甾醇含量之和;总生育酚含量为 α-生育酚、γ-生育酚和 δ-生育酚 3 种生育酚含量之和。

1.2.4 数据处理

采用 SPSS 18.0 进行数据统计,数据均表示为“平均值 ± 标准差”,采用 Origin 8.0 绘图。

2 结果与分析

2.1 脱酸油的品质

对脱色前油样(脱酸油)的品质进行分析,结果见表 1。

表 1 脱酸油的品质

油样	色泽(红值)	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (mmol/kg)	总生育酚含量/ (mg/100 g)	总甾醇含量/ (mg/100 g)
大豆油	8.85 ± 0.21	0.25 ± 0.01	2.20 ± 0.04	182.43 ± 6.09	275.09 ± 15.26
葵花籽油	3.00 ± 0.00	0.12 ± 0.00	20.63 ± 0.16	61.14 ± 0.94	549.68 ± 18.00
菜籽油	12.70 ± 0.85	0.15 ± 0.01	3.30 ± 0.12	186.63 ± 5.28	748.46 ± 4.20

2.2 蒙脱土脱色单因素实验

2.2.1 蒙脱土对植物油色泽的影响(见图 1)

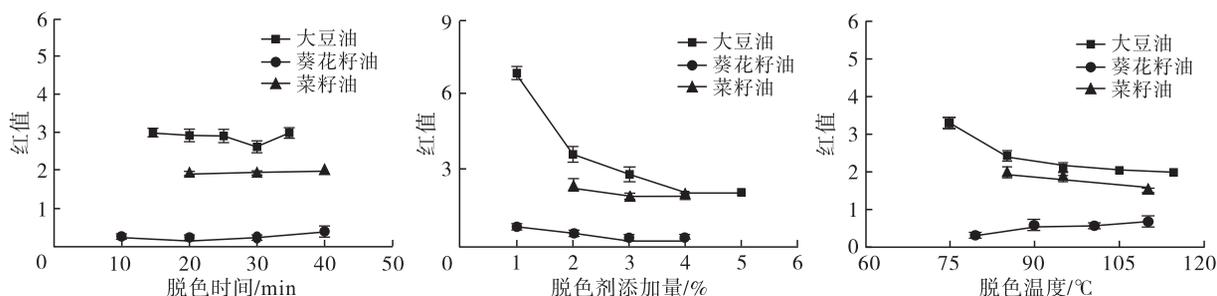


图 1 蒙脱土对 3 种植物油色泽的影响

由图 1 可知,在一定的脱色时间、脱色剂添加量和脱色温度条件下,蒙脱土对大豆油、葵花籽油和菜籽油均有一定的脱色效果。在 30 min 内,3 种植物油红值均随脱色时间延长总体呈下降趋势,但 30 min 后,大豆油和葵花籽油的红值均出现了轻微的上升;与脱色前相比,脱色 30 min 的大豆油、葵花籽

油和菜籽油红值分别降低了 74.0%、91.7% 和 84.8%。随着脱色剂添加量的增加,3 种植物油的红值均降低;与脱色前相比,添加 4% 脱色剂的大豆油、葵花籽油和菜籽油红值分别降低了 77.4%、92.3% 和 84.8%。脱色温度对 3 种植物油影响不一,在 80 °C 后,随着脱色温度的升高,葵花籽油红值

逐渐回升,而大豆油和菜籽油的红值均总体缓慢下降;与脱色前相比,大豆油、葵花籽油和菜籽油红值的最大降幅分别为75.7%、90.0%和87.2%。从红值降低值可知,蒙脱土对3种植物油的脱色效果为葵花籽油>菜籽油>大豆油。脱色剂吸附色素的效

果,不仅与脱色剂本身有关,还与植物油色素的来源有关。而植物油色素来源复杂,不仅与原料、产地有关,还与加工工艺(热榨、冷榨和浸出)相关^[15]。

2.2.2 蒙脱土对植物油酸值的影响(见图2)

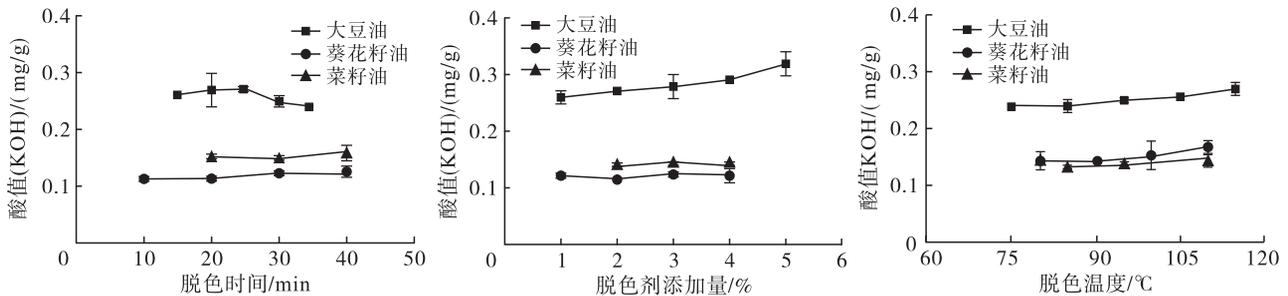


图2 蒙脱土对3种植物油酸值的影响

由图2可知,蒙脱土对3种植物油的酸值均有一定影响。3种原料均是脱酸后的植物油,酸值较低。无论是脱色时间、脱色剂添加量还是脱色温度的增加,总体上均能引起大豆油、葵花籽油和菜籽油酸值的缓慢上升,这可能是由于蒙脱土吸附游离脂

肪酸的作用弱于植物油的分解作用,导致酸值逐渐上升^[16](与初始相比)。在脱色过程中,脱色剂对大豆油酸值的影响大于葵花籽油和菜籽油。

2.2.3 蒙脱土对植物油过氧化值的影响(见图3)

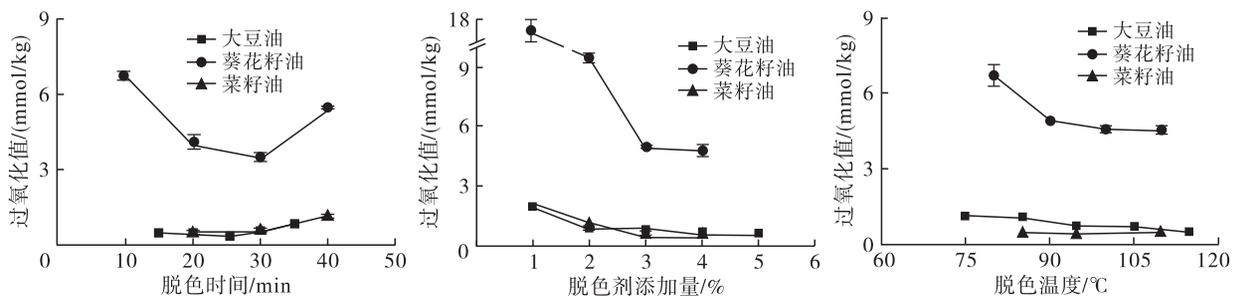


图3 蒙脱土对3种植物油过氧化值的影响

由图3可知,蒙脱土均能降低3种植物油的过氧化值。在30 min内,随着脱色时间的延长,葵花籽油和菜籽油过氧化值均降低,大豆油过氧化值在25 min内,随脱色时间延长而降低;与脱色前相比,脱色30 min时,大豆油、葵花籽油和菜籽油的过氧化值分别降低了82.7%、83.2%和85.5%;脱色30 min后,3种植物油过氧化值均升高,这可能是由于蒙脱土对油脂的催化氧化作用,以及发生部分脱附作用,使油脂的过氧化值升高,这与左秀凤等^[17]的研究结果一致。随着脱色剂添加量的增加,3种植

物油的过氧化值均降低,与脱色前相比,添加4%脱色剂的大豆油、葵花籽油和菜籽油的过氧化值分别降低了74.5%、76.7%和89.4%。随着脱色温度的升高,葵花籽油和大豆油的过氧化值均降低,菜籽油的过氧化值略有升高;与脱色前相比,大豆油、葵花籽油和菜籽油的过氧化值最大降幅分别为79.5%、78.1%和91.2%。

2.2.4 蒙脱土对植物油总生育酚和总甾醇含量的影响(见图4、图5)

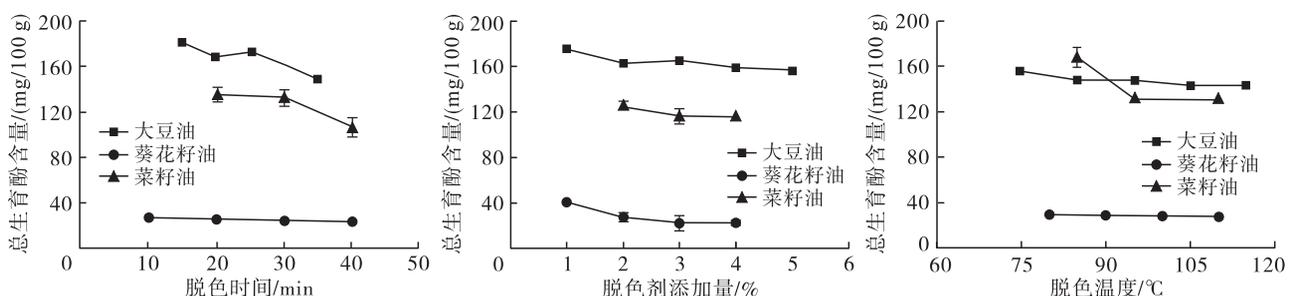


图4 蒙脱土对3种植物油总生育酚含量的影响

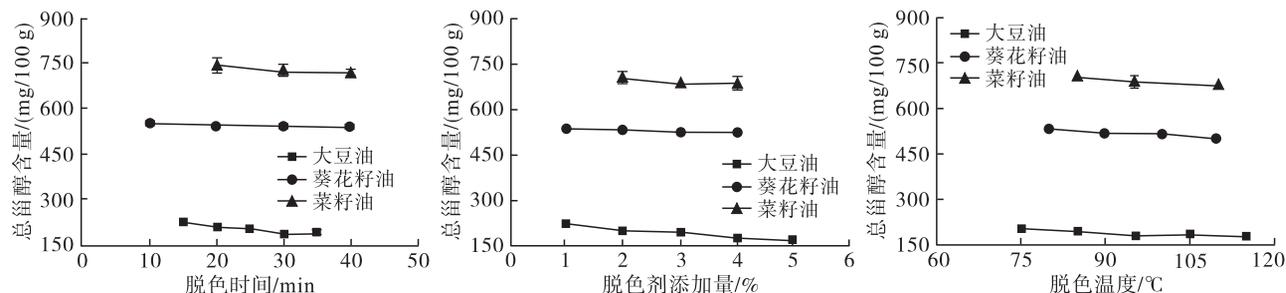


图5 蒙脱土对3种植物油总甾醇含量的影响

由图4和图5可知,蒙脱土用于植物油脱色,降低了植物油中的总生育酚和总甾醇含量。在脱色时间30 min时,与脱色前相比,大豆油、葵花籽油和菜籽油的总生育酚保留率分别为88.9%、39.7%和70.7%,总甾醇保留率分别为65.0%、96.2%和95.8%。在脱色剂添加量4%时,与脱色前相比,大豆油、葵花籽油和菜籽油的总生育酚保留率分别为85.0%、38.3%和64.7%,总甾醇保留率分别为61.7%、93.6%和91.9%。与脱色前相比,脱色温度对大豆油、葵花籽油和菜籽油中总生育酚和总甾醇最低保留率分别为77.0%、45.5%、69.7%和61.5%、88.8%、90.4%。脱色前后植物油中总甾醇

和总生育酚含量的降低,可能是由于脱色剂的吸附作用以及酸改性蒙脱土表面的酸催化甾醇脱水形成甾二烯导致的^[18-19]。

2.3 蒙脱土与活性白土对植物油品质影响的比较

2.3.1 对大豆油品质的影响

在脱色时间30 min、脱色剂添加量4%和脱色温度95℃的条件下,比较蒙脱土与活性白土对大豆油品质的影响,结果见表2。由表2可知,蒙脱土对大豆油酸值、总甾醇含量和吸油率的影响结果均优于活性白土,尤其是吸油率远低于活性白土。

表2 蒙脱土与活性白土对大豆油品质的影响

脱色剂	色泽(红值)	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	总生育酚含量/(mg/100g)	总甾醇含量/(mg/100g)	吸油率/%
蒙脱土	2.10 ± 0.14	0.24 ± 0.01	0.48 ± 0.05	144.22 ± 13.56	235.63 ± 6.33	31.67 ± 5.30
活性白土	1.90 ± 0.00	0.34 ± 0.03	0.22 ± 0.01	167.64 ± 12.61	209.81 ± 4.90	79.58 ± 7.36

2.3.2 对葵花籽油品质的影响

在脱色温度80℃、脱色剂添加量3%和脱色时间20 min的条件下,比较蒙脱土与活性白土对葵花

籽油品质的影响,结果见表3。由表3可知,蒙脱土对葵花籽油色泽(红值)、酸值、总甾醇含量和吸油率的影响结果均优于活性白土。

表3 蒙脱土与活性白土对葵花籽油品质的影响

脱色剂	色泽(红值)	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	总生育酚含量/(mg/100g)	总甾醇含量/(mg/100g)	吸油率/%
蒙脱土	0.25 ± 0.06	0.113 ± 0.004	3.90 ± 0.53	25.42 ± 0.22	533.17 ± 6.94	36.72 ± 3.45
活性白土	0.30 ± 0.00	0.168 ± 0.170	0.78 ± 0.08	46.56 ± 0.10	450.14 ± 8.93	83.56 ± 7.64

2.3.3 对菜籽油品质的影响

在脱色时间20 min、脱色剂添加量4%和脱色温度110℃的条件下,比较蒙脱土与活性白土对菜

籽油品质的影响,结果见表4。由表4可知,蒙脱土对菜籽油酸值、总甾醇含量和吸油率的影响结果均优于活性白土。

表4 蒙脱土与活性白土对菜籽油品质的影响

脱色剂	色泽(红值)	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	总生育酚含量/(mg/100g)	总甾醇含量/(mg/100g)	吸油率/%
蒙脱土	1.88 ± 0.05	0.147 ± 0.006	0.51 ± 0.05	129.52 ± 1.32	676.92 ± 9.46	29.45 ± 2.34
活性白土	0.15 ± 0.07	0.331 ± 0.006	0.07 ± 0.02	146.32 ± 7.68	613.44 ± 1.80	73.33 ± 3.36

综上所述,无论用于大豆油、葵花籽油还是菜籽油脱色,蒙脱土虽一些指标不如活性白土(过氧化值、总生育酚含量),但其对酸值、总甾醇含量和吸油率的影响结果均优于活性白土,尤其是吸油率几乎是活性白土吸油率的一半,这可能与其空间结构和吸附方式有关。因此,蒙脱土可替代活性白土用于对色泽要求不是很高的油脂脱色中,以降低生产成本。

3 结 论

脱色是油脂精炼的重要工序,对油脂的品质有重要的影响。本文系统研究了不同脱色条件(脱色温度、脱色时间和脱色剂添加量)下蒙脱土对大豆油、葵花籽油和菜籽油品质的影响,发现该蒙脱土具有吸附色素(降低红值)和过氧化物(降低过氧化值)的作用,但也吸附了油中生理活性物质生育酚和甾醇。与活性白土脱色相比,蒙脱土吸油率远低于活性白土,可减少油脂的炼耗;蒙脱土对酸值、总甾醇含量的影响结果优于活性白土,但对过氧化值、总生育酚含量的影响结果逊于活性白土,针对上述发现,我们将进一步研究蒙脱土的空间结构和吸附方式是如何影响植物油品质和吸油率的,以期蒙脱土作为新型脱色剂用于植物油脱色提供理论支持。

参考文献:

- [1] 周灵群. 凹凸棒石油脂脱色行为及其机理[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 87-93.
- [2] SILVA S M, SAMPAIO K A, CERIANI R, et al. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. J Food Eng, 2013, 118(4): 341-349.
- [3] 刘元法, 王兴国, 金青哲, 等. 油脂脱色过程中吸附剂对色素及微量成分的影响[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 25-27.
- [4] CHEW S C, TAN C P, NYAM K L. Optimization of bleaching parameters in refining process of kenaf seed oil with a central composite design model[J]. J Food Sci, 2017, 82(7/8/9): 1622-1630.
- [5] 王澍, 康翠欣, 朱静璇, 等. 脱色工艺对菜籽油中多环芳烃脱除效果的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 5-8.
- [6] ASGARI S, SAHARI M A, BARZEGAR M. Ultrasound-assisted bleaching of olive oil: kinetics, isotherms and thermodynamics[J]. J Food Eng, 2018, 224: 37-44.
- [7] 张振山, 康媛解, 刘玉兰. 植物油脂脱色技术研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 121-126.
- [8] DADFAR T, SAHARI M A, BARZEGAR M. Bleaching of olive oil by membrane filtration[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2020, 122(4): 1900151 [2021-06-19]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900151>.
- [9] AACHARY A A, LIANG J, HYDANAKA A, et al. A new ultrasoud - assisted bleaching technique for impacting chlorophyll content of cold - pressed hempseed oil[J]. LWT - Food Sci Technol, 2016, 72: 439-446.
- [10] ABEDI E, SAHARI M A, BARZEGAR M, et al. Optimisation of soya bean oil bleaching by ultrasonic processing and investigate the physic - chemical properties of bleached soya bean oil[J]. Int J Food Sci Tech, 2015, 50(4): 857-863.
- [11] 叶展, 罗质, 胡传荣, 等. 菜籽油复合脱色剂脱色工艺优化及其品质分析[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(5): 96-103.
- [12] 马云肖. 关于油脂脱色剂的种类及吸附特性[J]. 粮食科技与经济, 2007, 32(2): 49-50.
- [13] 李璟睿, 尹陈霜, 马海燕, 等. 蒙脱土改性及应用的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(Z1): 25-29.
- [14] 彭倩. 柱撑粘土的制备及其在烷基化脱烯烃和食用油脱色中的应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [15] 刘军海, 王勇, 韩艳华. 浅析影响油脂吸附脱色效果的因素[J]. 西部粮油科技, 1998(3): 24-26, 58.
- [16] 刘元法. 凹凸棒石油脂脱色机理及其对油脂品质的影响研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2007.
- [17] 左秀凤, 朱永义, 熊素敏. 吸附脱色条件对大豆油过氧化值影响的研究[J]. 食品工业科技, 2006(9): 98-100.
- [18] GOGOLEWSKI M, NOGALA - KALUCKA M, SZELIGA M. Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2000, 102(10): 618-623.
- [19] VERLEVEN T, SOSINSKA U, IOANNIDOU S, et al. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols[J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79(10): 947-953.