

油料蛋白

# 不同制备方法对米糠油品质影响 及米糠蛋白的氨基酸组成分析

肖竹钱, 赵优萍, 范煜, 姚刚, 沙如意, 蔡成岗, 毛建卫

(浙江科技学院 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心, 杭州 310023)

**摘要:**米糠油制备工艺中,温度控制对米糠油中功能性活性组分的保留至关重要。以米糠为原料,分别采用正己烷索氏提取、螺旋压榨法和液压压榨法制备米糠油,分析了制备方法对米糠油中功能性组分含量的影响,比较了液压米糠油与市售橄榄油、大豆油、葵花籽油和花生油的主要成分含量。结果表明:米糠油含有的主要脂肪酸为亚油酸、油酸、棕榈酸、二十碳烯酸、硬脂酸、亚麻酸;主要甾醇为 $\beta$ -谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇;液压压榨米糠油中油酸相对含量为35.5%,亚油酸相对含量为32.3%,且具有较高的角鲨烯含量(相对含量为0.52%)。DPPH自由基清除能力测试结果显示,低加入量(8  $\mu\text{L}/\text{mL}$ )液压米糠油抗氧化活性显著优于橄榄油和大豆油;当加入量增至36  $\mu\text{L}/\text{mL}$ 时,液压米糠油抗氧化活性明显降低,而橄榄油与大豆油抗氧化活性趋于稳定。将液压脱脂米糠可溶性蛋白水解后进行氨基酸组成分析,结果表明,球磨处理3 h精氨酸含量最高(11.85 mg/100 mL),其含量是其他氨基酸含量的4倍以上;其次为天冬氨酸(2.72 mg/100 mL)。

**关键词:**米糠油;抗氧化性;甾醇;可溶性蛋白;氨基酸

中图分类号:TQ646.4;TS229 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)11-0039-07

## Effect of different preparation methods on quality of rice bran oil and amino acid composition of rice bran protein

XIAO Zhuqian, ZHAO Youping, FAN Yu, YAO Gang,  
SHA Ruyi, CAI Chenggang, MAO Jianwei

(Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of Agricultural Biological Resources Biochemical Manufacturing, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical and Biological Processing Technology of Farm Products, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** The controlling of temperature is essential for preservation of functionally active components for rice bran oil (RBO) in the preparation process. RBO was prepared via Soxhlet extraction, screw pressing and hydraulic pressing, and the effects of preparation methods on the functional components content were analyzed. The main components contents in hydraulic pressed RBO were compared with those in olive oil, soybean oil, sunflower seed oil and peanut oil on sale. The results showed that RBO was mainly consisted of linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, eiconic acid, stearic acid and linolenic acid. The bioactive components in RBO included  $\beta$ -sitosterol, campesterol, stigmasterol and squalene. The relative contents of oleic acid and linoleic acid in hydraulic pressed rice bran oil were 35.5% and 32.3% respectively,

and squalene content was higher (0.52%). The DPPH free radical scavenging analysis demonstrated that the hydraulic pressed RBO showed stronger antioxidant activity at low addition (8  $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) than olive oil and soybean oil. The antioxidant activity of RBO showed the sharp decline when the addition was up to 36  $\mu\text{L}/\text{mL}$ , but olive oil and soy-

收稿日期:2018-01-06;修回日期:2018-07-23

基金项目:浙江省科技计划项目(2017C37049);浙江省重点研发项目(2015C02031);浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心开放基金(2016KF0035,2016KF0044)

作者简介:肖竹钱(1990),男,讲师,硕士,研究方向为天然产物化学生物物质转化(E-mail)shaw1314@126.com。

通信作者:毛建卫,教授,硕士(E-mail)zjhzmjw@163.com。

bean oil kept steadily antioxidant activities. What's more, the amino acid composition of hydraulic pressed defatted rice bran soluble protein after hydrolyzing was analyzed. The content of arginine (11.85 mg/100 mL of ball grinding for 3 h) was the highest, more than three times higher than other amino acids, followed by aspartic acid (2.72 mg/100 mL).

**Key words:** rice bran oil; antioxidant activity; sterol; soluble protein; amino acid

稻谷是我国最主要的粮食作物,其副产物米糠中含有多种人体必需的营养成分、功能性活性组分和微量元素<sup>[1]</sup>。米糠油中油酸和亚油酸含量较高,且比例适中(接近1:1)<sup>[2-3]</sup>。米糠油中还富含谷维素、多种植物甾醇、维生素E、角鲨烯等天然抗氧化成分<sup>[3-4]</sup>。此外,米糠蛋白中必需氨基酸组成合理,接近世界粮农组织和世界卫生组织推荐的模式值。米糠蛋白为低过敏性、易消化蛋白,适合作为婴幼儿食品和特殊人群的营养食品<sup>[5]</sup>。

目前,功能性米糠油的提取主要以有机溶剂浸提、亚(超)临界萃取<sup>[6]</sup>和物理压榨法<sup>[7]</sup>为主,3种提取方法的出油温度范围差异较大。Pourali等<sup>[8]</sup>对比研究了溶剂法和亚临界水相法萃取米糠油,当用正己烷在72℃时,米糠出油率较高,为266 mg/g(以干物料质量计);在120℃亚临界水相中萃取10 min,米糠出油率为249 mg/g(以干物料质量计);静置12 d后,正己烷提取的米糠油中游离脂肪酸含量由5.6%上升至36.0%,油品稳定性较差;亚临界水相萃取的米糠油在同样条件下较稳定,但由于操作温度较高,活性组分含量较低。低温压榨法采用物理的方法(主要为螺杆挤压和液压压榨)对米糠油进行压榨提取,压榨温度可控,一般为45~75℃,无溶剂消耗,可连续提取,油品色泽较优,较好地保留了功能性组分的活性,适用于功能性米糠油的提取<sup>[9]</sup>。Sayasoonthorn等<sup>[7]</sup>研究了螺旋压榨法提取米糠油,当转速为19.8 r/min时,提油率为8.2%,出油温度仅为45℃,米糠油中甾醇、谷维素等组分含量较高;但压榨法残油率高。此外,功能性米糠油的提取还有水酶法<sup>[10]</sup>、微波辅助提取法及其耦合提取法<sup>[11]</sup>等。

上述研究表明,米糠油提取过程中温度对油品质量影响较大,温度是米糠油提取工艺中的关键因素之一<sup>[12]</sup>。探索低温冷榨(低于45℃)米糠油工艺对米糠油品质的提升具有现实意义。因此,本文以米糠为原料,分别采用正己烷索氏提取、螺旋压榨法和液压压榨法制备米糠油,分析了米糠油中功能性组分含量,探索低温(提取温度<45℃)冷榨对米糠油部分功能性组分含量的影响。米糠油、橄榄油、花

生油、葵花籽油和大豆油中均含有菜油甾醇、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇,谷维素是米糠油中最具代表性的组分,其他食用油中含量较低。因此,选择甾醇类组分作为油品品质比较的特征组分。最后,对可溶性米糠蛋白中氨基酸组成进行研究,以期为米糠的高值化综合利用途径提供理论和实验基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

新鲜米糠,杭州恒天面粉集团有限公司;中级初榨橄榄油(原产西班牙),北京市品利食品有限公司;金龙鱼精炼一级大豆油,上海嘉里食品工业有限公司;压榨一级花生油,烟台龙源油食品有限公司;多力压榨一级葵花籽油,佳格食品(中国)有限公司。N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(99% BSTFA + 1% TMCS),美国Aladdin公司;1,1-二苯基-2-苦基肼自由基(DPPH);正己烷。

#### 1.1.2 仪器与设备

低温螺旋压榨装置和液压榨装置,浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心提供;Agilent 7890/5975C-GC/MSD气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国Agilent公司;AB135-S GC-MS高精度分析天平,瑞士Mettler Toledo公司;Metash UV-5500PC紫外分光光度计;UDK159凯氏定氮仪、DK-20消解仪,意大利VELP公司;CJM-SY-B高能纳米冲击磨;S-4800扫描电子显微镜(SEM)、L-8900氨基酸自动分析仪,日本Hitachi公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 米糠油提取

##### 1.2.1.1 正己烷索氏提取法

将新鲜米糠置于50℃干燥箱中干燥5 h,测定原料水分含量为2.7%。取20.0 g原料置于索氏提取器中,料液比为1:8,在90℃条件下提取4 h。提取结束后,除去正己烷,计算米糠提油率。

##### 1.2.1.2 螺旋压榨法

将新鲜米糠水分控制在2.5%~3.0%之间,经连续螺旋低温压榨装置得到米糠油。连续螺旋低温压榨出口温度为60~65℃。收集压榨后剩余物

(饼),计算米糠提油率。

### 1.2.1.3 液压压榨法

打开液压机预热 15 min,在物料袋加入 1.5 kg 新鲜米糠,加压至 60 MPa,在出油口收集米糠油,出口油温为 30 ~ 35 °C;液压 3 h 后关闭加压,泄压后取出液压物料饼,计算米糠提油率。

### 1.2.2 可溶性蛋白提取

取经不同时间(3、5、6、7 h)球磨处理的 20 g 液压脱脂米糠,按 1:10 的比例加入 200 mL 去离子水,40 °C 超声搅拌 40 min,用 10% NaOH 溶液调节 pH 至 10,55 °C 搅拌提取 3 h,冷却,加 1 mol/L 盐酸将 pH 调至 4.5(等电点)放入离心管,静置 4 h 后离心分离,离心转速 8 000 r/min,离心 20 min。取上层清液保存。未经球磨处理的脱脂米糠为对照组。

### 1.2.3 米糠油对 DPPH 自由基清除能力测定

参照文献[13]进行。

### 1.2.4 油样的组分测定

用 GC-MS 进行油样组分测定。色谱条件:以高纯 He 为载气,DB-EFAP 毛细管柱(30 m × 0.25 μm),色谱柱起始温度 100 °C,以 10 °C/min 升温至 150 °C 并稳定 5 min,再以 3 °C/min 升至 230 °C 后保持 15 min;分流进样,分流比 1:10,进样量 1 μL。质谱条件:GC-MS 接口处与离子源温度为 230 °C,四级杆温度 150 °C,电子电离源(EI),电子能量 70 eV;检测器电压 0.7 kV,溶剂延迟 3 min,质量扫描范围 40 ~ 350 u。

### 1.2.5 总蛋白质含量测定

参照 GB 5009.5—2010 中的凯氏定氮法测定样品的蛋白质含量。

### 1.2.6 氨基酸组成测定

样品处理:取 1 mL 样品加到玻璃水解管中,加入 10 mL 6 mol/L 的 HCl 溶液,加重蒸酚 3 ~ 4 滴,冷却 5 min,向水解管中充入一定量的氮气,在氮气环境下迅速封管,在 110 °C 下水解 22 h。冷却之后打开水解管,将水解液全部移至 50 mL 容量瓶中,用去离子水清洗、过滤及定容。再取 2 mL 滤液真空干燥,反复 2 次,最后蒸干,然后加 0.02 mol/L 柠檬酸钠缓冲液 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后上机。

氨基酸分析的条件参考 GB/T 5009.124—2016。

### 1.2.7 米糠油理化性质测定

米糠油酸值和过氧化值的测定分别根据 GB/T 5530—2005、GB/T 5538—2005 进行;水分、碘值和皂化值分别根据 GB/T 5528—2008、GB/T 5532—2008 和 GB/T 5534—2008 测定。

### 1.2.8 扫描电子显微镜表征

原料米糠和脱脂米糠表面形貌采用扫描电子显

微镜表征,加速电压 15 kV。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同制备方法下的米糠提油率

米糠中米糠油的理论含量为 16% ~ 22%,因品种和产地等生长因素的不同而略有差异<sup>[14]</sup>。分别采用螺旋压榨法、液压压榨法和正己烷索氏提取法提取米糠油,螺旋压榨法提油率仅为 7.8%,液压压榨法的提油率为 9.2%,正己烷索氏提取法的提油率为 10.4%,压榨法提油率相对较低。用正己烷提取时,由于原料米糠没有破壁处理,提取时间 4 h 内米糠中的油脂可能没有被提取彻底。实验操作过程中,在液压或螺旋压榨过程完成后,原本压缩的米糠残渣吸收了部分已挤压出的米糠油,导致挤压残渣仍含有一定量的米糠油,这降低了压榨法的提油率。

### 2.2 米糠油理化性质

比较了螺旋压榨法、正己烷索氏提取法和液压压榨法获得的米糠油的理化性质,结果见表 1。

表 1 不同制备方法对米糠油理化性质的影响

理化指标	螺旋压榨法	正己烷索氏提取法	液压压榨法
酸值(KOH)/(mg/g)	6.53	7.00	4.81
过氧化值/(meq/kg)	9.41	8.80	5.53
碘值(I)/(g/100 g)	120.31	107.51	185.74
皂化值(KOH)/(mg/g)	85.31	83.56	78.12
水分及挥发物含量/%	2.33	3.72	5.54
色泽	透明金黄色	棕黄色	浑浊黄色

由表 1 可知,液压压榨法提取的米糠油酸值(KOH)(4.81 mg/g)低于螺旋压榨法(6.53 mg/g)和正己烷索氏提取法(7.00 mg/g),原因是螺旋压榨法和正己烷索氏提取法的提取温度较高,分别为 60 ~ 65 °C 和 90 °C,加上有机溶剂的作用促使油中游离脂肪酸含量增加。较高的提取温度加速了油脂的氧化,因而过氧化值与酸值具有相似的趋势。相比较而言,液压压榨法提取的米糠油碘值最高,说明液压米糠油具有较高的不饱和度。高压液压过程中,伴随着米糠组织的破裂,导致部分固形物溢出,使得米糠油色泽更为浑浊,水分及挥发物含量更高。

### 2.3 米糠油成分

#### 2.3.1 米糠油成分含量

经 GC-MS 分析,米糠油中可检测到的主要脂肪酸组成为亚油酸、油酸、棕榈酸、二十碳烯酸、硬脂酸、亚麻酸;主要生物活性组分为菜油甾醇、豆甾醇、β-谷甾醇和角鲨烯。将上述组分和其他少量功能性组分含量归一化后,计算可检测到组分的相对含量。不同制备方法对米糠油中组分含量的影响结果见表 2。

表2 不同制备方法对米糠油主要脂肪酸、甾醇和角鲨烯相对含量的影响

制备方法	操作温度/℃	相对含量/%						
		亚油酸	油酸	棕榈酸	菜油甾醇	豆甾醇	$\beta$ -谷甾醇	角鲨烯
液压压榨	30~35	32.3	35.5	18.1	0.25	0.23	0.89	0.52
螺旋压榨	60~65	28.6	20.6	28.5	ND	ND	ND	ND
正己烷索氏提取	90	27.5	23.1	25.3	0.12	0.05	0.45	0.14

注:ND表示未检出。

由表2可知,不同制备方法对米糠油主要组分含量具有较大影响。对主要脂肪酸的相对含量而言,油酸的相对含量对制备方法较为敏感。螺旋压榨法制备米糠油时,油酸和亚油酸的相对含量较低。液压米糠油中油酸和亚油酸的相对含量较高,分别为35.5%和32.3%,含量比接近1:1。相关研究表明,在60~80℃时,脂肪酸和 $\gamma$ -谷维素等组分易与空气接触发生氧化反应<sup>[15]</sup>,而液压出油温度仅为30~35℃,能有效减弱活性组分的氧化。在正己烷索氏提取中,由于提取温度为90℃,长时间提取导致不饱和脂肪酸被大量氧化,油酸和亚油酸含量相对较低。此外,正己烷索氏提取的米糠油色泽偏棕黄色。GC-MS检测结果表明,米糠油中含有一定量的甾醇,主要有 $\beta$ -谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇。比较而言,液压米糠油含有更多的甾醇,其中 $\beta$ -谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇相对含量分别为0.89%、0.25%和0.23%。此外,液压米糠油中还检测到0.52%的角鲨烯。 $\beta$ -谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇和角鲨烯组分对提高米糠油的抗氧化活性具有一定的作用<sup>[3]</sup>。

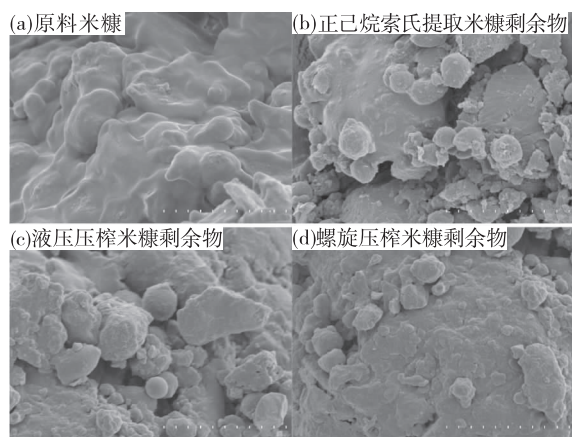


图1 不同制备方法的米糠剩余物表面扫描电镜图

相比于螺旋压榨法,正己烷索氏提取和液压压榨法具有更高的米糠提油率,其剩余物在扫描电子显微镜(SEM)下的形貌可以看出(见图1),螺旋压榨后米糠剩余物表面仍保持较为完整的结构,正己烷索氏提取和液压压榨米糠剩余物表面更为破碎、干瘪,可能出现了破壁现象;原料米糠则表现为圆润、完整的表面形貌,这说明采用液压压榨法和正己烷索氏提取法提取米糠油更为彻底。

### 2.3.2 不同植物油与米糠油成分含量比较

液压米糠油和4种常见食用油中主要脂肪酸、甾醇和角鲨烯含量见表3。由表3可知,植物油种类不同,主要脂肪酸和功能性组分含量差异很大。亚油酸、油酸和棕榈酸总含量高低依次为橄榄油(91.4%)>花生油(89.8%)>液压米糠油(85.9%)>大豆油(84.6%)>葵花籽油(79.0%)。在主要脂肪酸组成中,液压米糠油中油酸和亚油酸含量较为均匀,但棕榈酸含量偏高;橄榄油中油酸含量远远高于其他油品;葵花籽油和大豆油中则含有较多的亚油酸。油酸可以降低血液总胆固醇含量,对软化血管具有一定效用;亚油酸作为一种必需脂肪酸也具有与油酸类似功能,可预防动脉粥样硬化。相比其他油品,液压米糠油中含有最多的植物甾醇,总甾醇含量为1.37%,其中 $\beta$ -谷甾醇含量为0.89%。研究表明,植物甾醇对人体具有较强的抗炎作用、抑制胆固醇的吸收和体内生化合成及护肤作用<sup>[16]</sup>。此外,液压米糠油和橄榄油中含有较多的角鲨烯,含量分别为0.52%和0.56%。角鲨烯具有提高体内超氧歧化酶(SOD)活性,增强机体免疫力等作用。综上,相比于上述常见食用油,液压压榨米糠油中油酸、亚油酸相对含量接近,甾醇和角鲨烯相对含量较高。

表3 液压米糠油与4种常见食用油中主要脂肪酸、甾醇和角鲨烯相对含量

食用油	亚油酸	油酸	棕榈酸	菜油甾醇	豆甾醇	$\beta$ -谷甾醇	角鲨烯
液压米糠油	32.3	35.5	18.1	0.25	0.23	0.89	0.52
橄榄油	7.6	76.6	7.2	0.26	-	0.22	0.56
花生油	23.2	51.1	15.5	0.04	0.05	0.17	-
葵花籽油	56.3	17.6	5.1	0.05	0.03	0.27	0.08
大豆油	50.3	21.9	12.4	0.05	0.06	0.18	0.39

## 2.4 液压米糠油对 DPPH 自由基清除能力

米糠油中含有植物甾醇、角鲨烯等生物活性组分,能够清除羟基自由基和超氧阴离子自由基,并与过氧化物与自由基结合,产生稳定化合物,减缓或终止链式反应<sup>[17]</sup>。研究发现, $\gamma$ -谷维素与阿魏酸具有极其相似的 DPPH 自由基清除能力,阿魏酸中 4 个羟基单元被证明是  $\gamma$ -谷维素中 DPPH 自由基清除的活性单元<sup>[13]</sup>。甾醇、阿魏酸及其结合脂甾素等组分的自由基清除能力的大小决定了米糠油综合自由基清除能力。根据上述几种油品中的主要抗氧化物含量,选择活性物含量相对较多的橄榄油和大豆油作为对照组,对比测试了液压米糠油的 DPPH 自由基清除能力,结果见图 2。

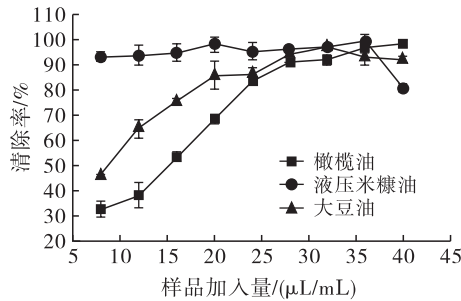


图 2 液压米糠油、橄榄油和大豆油对 DPPH 自由基清除能力

由图 2 可知,在起始阶段,液压米糠油对 DPPH 自由基有稳定的高清除率;在加入量较低时,液压米糠油对 DPPH 自由基清除率显著高于橄榄油和大豆油的清除率。随着加入量的增加,橄榄油和大豆油的抗氧化活性逐渐增强并趋于平稳或略有降低,与液压米糠油的抗氧化活性差距逐渐缩小;当液压米糠油加入量超过 36.0  $\mu\text{L}/\text{mL}$  时,其抗氧化能力急剧降低,这说明液压米糠油中的抗氧化组分在低加入量时具有较强的抗氧化能力,当加入量较高时,有可能起到助氧化作用。

不同的制备方法对米糠油 DPPH 自由基清除能力影响见图 3。

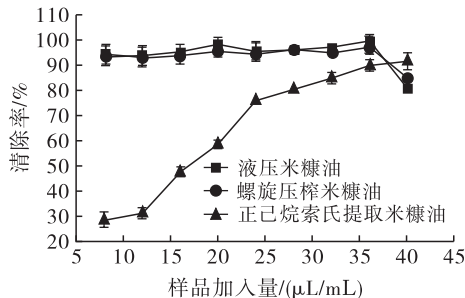


图 3 不同制备方法提取的米糠油对 DPPH 自由基清除能力

由图 3 可知,当米糠油加入量小于 35  $\mu\text{L}/\text{mL}$

时,正己烷提取的米糠油 DPPH 自由基清除能力最差,液压米糠油的清除能力略高于螺旋压榨米糠油。高瑀琰<sup>[16]</sup>、张敬尧<sup>[17]</sup>等研究结果表明,米糠油的抗氧化性与甾醇含量有很大关系,低浓度的甾醇具有提高米糠油的抗氧化活性;增大甾醇含量,则会起到一定的助氧化作用。

## 2.5 米糠蛋白含量与氨基酸组成

### 2.5.1 米糠总蛋白质含量

通过凯氏定氮仪测定,原料米糠中总氮含量为  $(2.45 \pm 0.05)\%$ ,总蛋白质含量为  $(15.30 \pm 0.30)\%$ ,与文献报道基本一致<sup>[5,18]</sup>。液压米糠剩余物中总氮含量为  $(2.63 \pm 0.29)\%$ ,总蛋白质含量为  $(16.45 \pm 0.15)\%$ 。

### 2.5.2 可溶性蛋白氨基酸组成

脱脂米糠含有 15%~20% 的蛋白质,因其来源于可食用谷物,安全性可靠,具有极高的开发利用价值。脱脂米糠是重要的优质植物蛋白营养源,其蛋白质中清蛋白含量最高,其次是球蛋白含量<sup>[5,18]</sup>。对不同球磨处理时间的液压脱脂米糠可溶性蛋白的氨基酸组成进行分析,结果见表 4。

表 4 球磨法处理的液压脱脂米糠可溶性蛋白的氨基酸组成

氨基酸	氨基酸含量/(mg/100 mL)				
	0 h (未球磨)	3 h	5 h	6 h	7 h
<b>必需氨基酸</b>					
异亮氨酸	0.84	0.95	0.98	0.65	0.35
亮氨酸	1.01	1.12	1.08	0.82	0.65
赖氨酸	1.55	1.78	1.72	1.34	0.62
甲硫氨酸	0.60	0.65	0.64	0.43	0.23
苯丙氨酸	0.68	0.84	0.83	0.67	0.46
苏氨酸	1.15	1.41	1.37	1.05	0.58
缬氨酸	1.08	1.29	1.28	1.95	0.62
<b>非必需氨基酸</b>					
半胱氨酸	0.34	0.39	0.38	0.29	0.20
酪氨酸	2.35	2.62	2.61	1.97	1.23
精氨酸	10.31	11.85	11.98	7.96	4.44
组氨酸	1.22	1.32	1.27	1.05	0.60
丙氨酸	1.79	2.27	2.23	1.81	1.10
天冬氨酸	2.32	2.72	2.67	2.01	1.19
谷氨酸	2.35	2.66	2.54	1.89	0.98
丝氨酸	1.08	1.41	1.40	0.87	0.64
甘氨酸	1.66	1.94	1.94	0.95	0.99
$\gamma$ -氨基丁酸	0.25	0.27	0.27	0.21	0.13

注:表中氨基酸含量为 20 g 脱脂米糠加入 200 mL 蒸馏水提取后的提取液中的量。

由表 4 可知,脱脂米糠可溶性蛋白中含有的必需氨基酸和非必需氨基酸种类齐全,除色氨酸、脯氨酸外,其他氨基酸均能检出。在球磨时间 3 h 条件

下,脱脂米糠可溶性蛋白中必需氨基酸含量最多的3种氨基酸为:赖氨酸(1.78 mg/100 mL) > 苏氨酸(1.41 mg/100 mL) > 缬氨酸(1.29 mg/100 mL);非必需氨基酸含量最多的3种氨基酸为:精氨酸(11.85 mg/100 mL) > 天冬氨酸(2.72 mg/100 mL) > 谷氨酸(2.66 mg/100 mL)。所有检出氨基酸中,精氨酸含量最高,其含量是其他氨基酸含量的4倍以上。精氨酸具有调节人体免疫能力和促进人体肝脏的排氨等作用,如促进伤口的愈合和淋巴细胞的成长;促进男性精子生成;增强肝脏中精氨酸酶的活性,提高血液中氨转化为尿素的效率等。

由表4可知,球磨预处理时间对提取液中氨基酸含量影响较大。相比于未经球磨处理的样品,球磨3 h和5 h后脱脂米糠提取液中各类氨基酸含量都有提高。在0~5 h范围内,精氨酸的含量随球磨时间的延长而增加。脱脂米糠经球磨处理后,粒径变小,甚至会出现“破壁”现象,有利于水溶性蛋白的溶出,提高粗蛋白的提取率。由表4可知,除精氨酸外,球磨时间为3 h时,氨基酸含量达到最高;继续球磨,则氨基酸含量略有下降;当球磨时间超过5 h后,所有氨基酸含量显著下降。在球磨处理过程中,球磨时间越长,产生热量越多,累积的热量可能会导致部分蛋白质变性,影响蛋白质的水溶性。另一方面,根据化学热力学原理,球磨处理的超微粉体的表面受力是不均匀的,表面能较高,为降低表面能,粉体自发地趋向于聚集在一起产生较大的二次颗粒,以此降低自身的吉布斯自由能维持较为稳定的热力学体系。脱脂米糠超微粉体的团聚,阻碍了其提取剂的接触面积,不利于水溶性蛋白的溶出。此类团聚是一种自发的物理过程,粉末粒子之间通过范德华力和静电力结合,可以通过化学作用或机械作用(如超声波)将其消除,这也是进行超声提取粗蛋白的原因之一。实验结果表明,球磨处理时间为3 h时,氨基酸含量达到最高,必需氨基酸总量为8.04 mg/100 mL,非必需氨基酸总量为27.18 mg/100 mL。此外,米糠粗蛋白提取液中还含有0.27 mg/100 mL的非蛋白质氨基酸 $\gamma$ -氨基丁酸(GABA)。GABA作为一种重要的生物活性物质,具有调节人体血压、保护心血管和降低血糖浓度等功能<sup>[19-20]</sup>。

### 3 结论

相比于螺旋压榨法和正己烷索氏提取法,液压压榨法压榨温度仅为30~35℃,低温压榨得到的米糠油中油酸和亚油酸比例更为平衡,菜油甾醇、豆甾醇、 $\beta$ -谷甾醇和角鲨烯等重要生物活性组分含量

更高,品质更好。在加入量较低时,液压米糠油抗氧化活性显著强于市售橄榄油和大豆油,说明液压压榨法制得的米糠油能很好地保留其中的生物活性物质。经球磨处理的液压脱脂米糠可溶性蛋白水解后氨基酸组成分析表明,精氨酸含量显著高于其他氨基酸含量,是其他氨基酸含量的4倍以上。此外,水解液中还含有一定量 $\gamma$ -氨基丁酸。综合分析认为,液压压榨因其具有较低的操作温度,米糠油品质显著优于通过其他冷榨法制得的米糠油。液压压榨还具有稳定性好、绿色环保、操作简单和安全性好等优势,是一种较高品质米糠油的制备方法。

### 参考文献:

- [1] PRABHU A A, JAYADEEP A. Enzymatic processing of pigmented and non pigmented rice bran on changes in oryzanol, polyphenols and antioxidant activity[J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(10): 6538-6546.
- [2] CHOUDHARY M, GROVER K, KAUR G. Development of rice bran oil blends for quality improvement[J]. *Food Chem*, 2015, 173: 770-777.
- [3] JJESUS S P, GRIMALDI R, HENSEA H. Recovery of  $\gamma$ -oryzanol from rice bran oil byproduct using supercritical fluid extraction[J]. *J Supercrit Fluids*, 2010, 55: 149-155.
- [4] LÜ S W, SUN L H, ZHAO S Y, et al. Effect of dry heat stabilisation on the functional properties of rice bran proteins[J]. *Int J Food Sci Technol*, 2017, 52(8): 1836-1843.
- [5] 王艳玲, 张敏. 脱脂米糠中清蛋白和球蛋白的提取工艺及氨基酸组成分析[J]. *食品工业科技*, 2013(2): 226-237.
- [6] 陈中伟, 丁芬, 吴其飞, 等. 亚临界丙烷、超临界CO<sub>2</sub>及正己烷对米糠油提取品质的对比研究[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(3): 36-47.
- [7] SAYASOONTHORN S, KAEWRUENG S, PATHARASATHAPORNKUL P. Rice bran oil extraction by screw press method: optimum operating settings, oil extraction level and press cake appearance[J]. *Rice Sci*, 2012, 19(1): 75-78.
- [8] POURALI O, ASGHARI F S, YOSHIDA H. Simultaneous rice bran oil stabilization and extraction using sub-critical water medium[J]. *J Food Eng*, 2009, 95: 510-516.
- [9] 徐卫奇, 曾朝喜, 张雅丹. 米糠油制取及掺伪鉴别技术的研究现状[J]. *中国油脂*, 2017, 42(8): 76-81.
- [10] 肖信锦, 李阳洋, 钟盛华. 米糠中油脂与蛋白提取技术研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(3): 1-4.
- [11] 于金平, 李德敏, 肖志刚, 等. 挤压超声联用法优化米糠浸油工艺[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(3): 109-116.

(下转第72页)

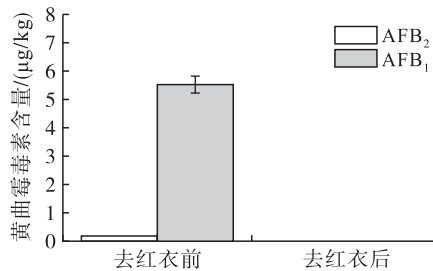


图1 去红衣前后花生仁中黄曲霉毒素变化(样品6)

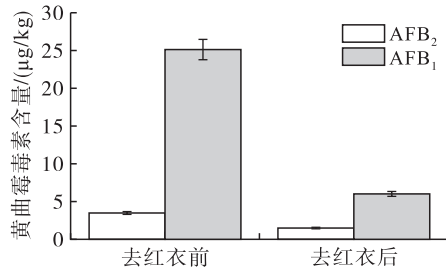


图2 去红衣前后花生仁中黄曲霉毒素变化(样品7)

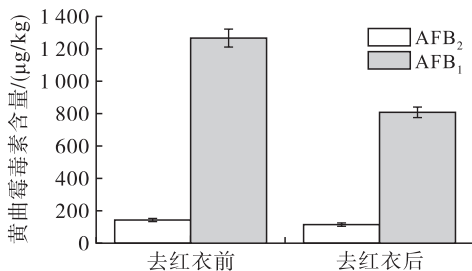


图3 去红衣前后花生仁中黄曲霉毒素变化(样品8)

### 3 结论

采用溶剂浸提法、水酶法和压榨法分别制取花生油,研究花生仁中黄曲霉毒素的迁移规律。采用溶剂浸提法制油时,黄曲霉毒素迁移至油中的量最少,仅约3%;而采用水酶法和压榨法制油时,迁移至油中的 AFB<sub>1</sub> 的量相当,约10%;压榨法制油时, AFB<sub>2</sub> 迁移至油中的量也约为10%。值得一提的是,采用水酶法制油过程中,仅有约0.1%的 AFB<sub>2</sub> 迁移至油中,而69.25%的 AFB<sub>1</sub>、77.70%的 AFB<sub>2</sub> 迁移至液相中。当花生仁中黄曲霉毒素含量较低

时,去除红衣对其削减率影响较大;而当黄曲霉毒素含量较高时,去除红衣对其削减率影响较小。因此,可根据花生以及对油和饼(粕)中黄曲霉毒素含量要求不同而选择不同的加工方式。

### 参考文献:

- [1] 王瑞元. 中国食用植物油加工业的现状与发展趋势[J]. 粮油食品科技, 2017, 25(3):4-9.
- [2] MASSEY T E, STEWART R K, DANIELS J M, et al. Biochemical and molecular aspects of mammalian susceptibility to aflatoxin B<sub>1</sub> carcinogenicity[J]. Proc Soc Exp Biol Med, 1995, 208(3):213-227.
- [3] 劳文艳, 林素珍. 黄曲霉毒素对食品的污染及危害[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2011, 25(1):64-69.
- [4] IYS R. Aflatoxin in food and feed: occurrence, legislation and inactivation by physical methods[J]. Food Chem, 1997, 59(1):57-67.
- [5] 翁晓辉, 王敏, 杜红方. 霉菌毒素的危害及其降解方法简述[J]. 饲料广角, 2015(20):31-33.
- [6] 刘睿杰. 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 在不同介质中紫外降解机理及安全性评价[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2011.
- [7] 张芳. 真菌毒素臭氧降解及其他脱毒方法研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2014.
- [8] 张春华, 张森, 黄蔚霞. 花生油中黄曲霉毒素脱除技术研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(7):62-64.
- [9] 赵国斌. 氨气熏蒸法降解花生中的黄曲霉毒素 B<sub>1</sub>[J]. 食品研究与开发, 2014(3):111-113.
- [10] 常晓娇, 王峻, 孙长坡, 等. 二氧化氯对几种主要真菌毒素的降解效果研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(9):113-118.
- [11] 戴军. 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 降解酶产生菌的筛选及发酵制备酶制剂的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2015.
- [12] 韩愈杰. 黄曲霉拮抗菌株的分离筛选及对黄曲霉毒素的降解效果[D]. 河北 保定: 河北农业大学, 2015.
- [13] 李俊霞, 梁志宏, 关舒, 等. 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 降解菌株的筛选及鉴定[J]. 中国农业科学, 2008, 41(5):1459-1463.
- [14] 徐广海, 陈钊, 舒朝霞, 等. YZYXD 型低温冷榨榨油机的开发[J]. 中国油脂, 2007, 32(11):66-67.
- [15] AKIYAMA Y, HORI K, TAKAHASHI T, et al. Free radical scavenging activities of  $\gamma$ -oryzanol constituents[J]. Food Sci Technol Res, 2005, 11:295-297.
- [16] TERIGAR B G, BALASUBRAMANIAN S, SABLIOV C M, et al. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: from laboratory - to pilot - scale[J]. J Food Eng, 2011, 104:208-217.
- [17] AMARASINGHE B M W P K, KUMARASIRI M P M, GANGODAVILAGE N C. Effect of method of stabilization on aqueous extraction of rice bran oil[J]. Food Bioprod Process, 2009, 87(2):108-114.
- [18] 高瑀珑, 唐瑞丽, 袁先雯, 等. 植物甾醇在大豆油储藏过程中抗氧化作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(11):76-80.
- [19] 张敬尧, 张东杰. 天然抗氧化剂在大豆油脂中抗氧化活性的研究[J]. 中国酿造, 2009(3):24-26.
- [20] 吕飞, 许宙, 程云辉. 米糠蛋白提取及其应用进展[J]. 食品与机械, 2015, 30(3):234-238.
- [21] 周中凯, 张惠媛, 刘志伦. 富  $\gamma$ -氨基丁酸米糠调节高脂饮食大鼠糖脂代谢的效果评价[J]. 食品科技, 2017, 42(1):188-191.
- [22] WNAG J, SHIMADA M, NAQAOKA S. Identification of the active protein in rice bran protein having an inhibitory activity of cholesterol micellar solubility[J]. Biosci Biotech Biochem, 2017(1):1216-1219.

(上接第44页)