

# 提高米糠油中谷维素含量的脱酸工艺研究

武家琪, 肇立春, 张俊杰, 孟 思

(沈阳师范大学 粮食学院, 沈阳 110034)

**摘要:**对米糠油进行脱蜡和磷酸-草酸辅助水化脱胶,再联合碱炼脱酸、蒸馏脱酸两段脱酸工艺进行脱酸,研究碱炼脱酸保留酸价以及两段脱酸工艺对谷维素留存率的影响。以谷维素含量、脱酸率、精炼率为考察指标,在单因素试验的基础上采用响应面试验优化脱酸工艺。结果表明,原油酸价(KOH)为22~25 mg/g时,碱炼脱酸保留酸价(KOH)取5 mg/g,原油酸价(KOH)为27~33 mg/g时,保留酸价(KOH)取6 mg/g,原油酸价(KOH)为35~37 mg/g时,保留酸价(KOH)取7 mg/g,谷维素留存率较高。米糠油碱炼脱酸的最佳工艺条件为温度25℃,时间22 min,碱液质量分数16.91%,加碱量为理论碱量加0.1%的超碱量;蒸馏脱酸的最佳工艺条件为温度225℃,时间86 min,真空度0.098 MPa。在最佳工艺条件下,碱炼脱酸后谷维素含量为2.05%,脱酸率为77.78%,精炼率为80.05%;蒸馏脱酸后谷维素含量由2.05%升高到2.16%,接近原油(2.15%),脱酸率为90.83%,精炼率为92.42%。

**关键词:**米糠油;谷维素;碱炼脱酸;蒸馏脱酸;响应面法

中图分类号:TS224;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)05-0027-05

## Deacidification process to increase oryzanol content in rice bran oil

WU Jiaqi, ZHAO Lichun, ZHANG Junjie, MENG Si

(College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

**Abstract:** Rice bran oil was dewaxed and degummed with oxalic acid and phosphoric acid, then deacidified by two-step deacidification of alkali refining combined with distillation. The effects of alkali refining retained acid value and two-step deacidification on oryzanol retention rate were studied. Taking the content of oryzanol, deacidification rate, and refining rate as indicators, response surface methodology was designed to optimize the two-step deacidification on the basis of single factor experiment. The results showed that when the acid values of crude oil were 22-25 mgKOH/g, 27-33 mgKOH/g, 35-37 mgKOH/g respectively, the corresponding retained acid values were 5, 6, 7 mgKOH/g, at this time, the oryzanol retention rate was higher. The optimal alkali refining deacidification conditions were obtained as follows: temperature 25℃, time 22 min, and alkali mass fraction 16.91%, theoretical alkali plus 0.1% super alkali as alkali adding amount. Under these conditions, the oryzanol content was 2.05%, the deacidification rate was 77.78%, and the refining rate was 80.05%. The optimal distillation deacidification conditions were obtained as follows: temperature 225℃, time 86 min and vacuum degree 0.098 MPa. Under these conditions, the content of oryzanol increased from 2.05% to 2.16%, close to 2.15% of crude oil, and deacidification rate and refining rate were 90.83% and 92.42% respectively.

**Key words:** rice bran oil; oryzanol; alkali refining deacidification; distillation deacidification; response surface methodology

收稿日期:2019-11-05;修回日期:2020-01-08

基金项目:辽宁省教育厅服务地方科研项目(LFW201905)

作者简介:武家琪(1995),女,在读硕士,研究方向为粮食、油脂与植物蛋白(E-mail)sakura12wj@163.com。

通信作者:肇立春,教授,硕士(E-mail)Zhao-lichun@163.com。

米糠油是利用稻谷加工的副产物米糠制取的一种稻米油,不饱和脂肪酸含量较高,且营养成分比例合理,符合国际卫生组织推荐的最佳比例<sup>[1-2]</sup>,在欧美和韩、日等发达国家和地区,米糠油是一种与橄榄

油齐名的健康营养油<sup>[3-4]</sup>。米糠油含有丰富的生理活性物质,如谷维素、维生素 E、植物甾醇等<sup>[5-6]</sup>。谷维素是一种三萜类和甾醇阿魏酸酯的混合物<sup>[7]</sup>,是对人体很重要的生理活性物质,主要存在于谷类植物种子中。米糠原油中谷维素的含量高达 20 000 mg/kg 以上<sup>[8]</sup>,居各种植物油之首。谷维素具有调整自主神经功能、减少内分泌平衡障碍、降低血脂、防止脂质氧化等多种生理功能<sup>[9-10]</sup>,在医药、食品、饮料和化妆品等领域都有应用<sup>[11]</sup>。

米糠由于含有大量的脂肪酶与脂肪氧化酶,导致其易酸败,制得的米糠原油酸价较高<sup>[12-13]</sup>。米糠油脱酸的传统方法主要是碱炼脱酸<sup>[14]</sup>,生产实践表明,在这个过程中谷维素流失高达 60%。分析谷维素的分子结构与分子极性发现,其分子结构具有酚类的性质,呈弱酸性。碱炼过程中谷维素也遇碱成盐,亲油性降低、亲水性增强,皂化后的谷维素以钠盐的形式被碱性皂脚吸附。在碱炼脱酸阶段,保留部分酸价对谷维素留存有一定影响,其中谷维素开始成盐的油脂酸价(KOH)一般在 5~7 mg/g。成盐之前谷维素亲油能力尚强,不会被皂脚吸附。因此,本文研究了原油酸价和保留酸价的对应关系及对谷维素留存率的影响,并构建了两段脱酸的工艺,即首先采用碱炼脱酸将酸价(KOH)降到 5~7 mg/g 之间,然后采用蒸馏脱酸工艺脱除剩余脂肪酸。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

米糠原油(沈阳金田生物科技有限公司);磷酸、草酸、氢氧化钠、95%乙醇、正庚烷、邻苯二甲酸氢钾,分析纯;酚酞指示剂,碱性蓝 6B 指示剂等。

#### 1.1.2 仪器与设备

MODEL JD2000-2L、MODEL ESJ120-4B 电子天平(沈阳龙腾电子有限公司),DK-S26 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司),LXJ-IIIB 型离心机(上海安亭科学仪器厂),UV-1200S 紫外分光光度计(上海翊艺仪器有限公司),电子调温电炉(北京中兴伟业仪器有限公司),SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),SHT 数显恒温搅拌电热套(山东鄞城华鲁电热仪器有限公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 米糠油的脱蜡与脱胶

将米糠原油于 5℃ 下放置 12 h,离心取上层即得脱蜡米糠油。在 85~95℃ 下先加入油质量 0.3% 的磷酸-草酸混合液(体积比 1:1)搅拌,再加入适量水(加水量为磷脂含量的 3~3.5 倍)搅拌,采用

高温水化的方法完成水化脱胶,得脱蜡脱胶油。

#### 1.2.2 保留酸价的确定

取一定量原油(酸价(KOH)22~37 mg/g),按 1.2.1 操作得到脱蜡脱胶油,设定保留酸价(KOH)在 4~8 mg/g,在水浴加热 30℃ 的条件下加入质量分数为 14.24% 的氢氧化钠溶液,加碱量为理论碱量加 0.1% 的超碱量,搅拌 20 min,离心后取上层米糠油。测定不同条件下脱酸油中的谷维素含量。研究不同酸价的米糠原油和保留酸价的对应关系,及保留酸价对谷维素留存率的影响。

#### 1.2.3 脱酸

##### 1.2.3.1 碱炼脱酸

称取 100 g 按 1.2.1 得到的脱蜡脱胶米糠油,水浴加热,加入一定质量分数的氢氧化钠溶液,加碱量为理论碱量加 0.1% 的超碱量,搅拌,离心取上层米糠油,得碱炼脱酸油。

##### 1.2.3.2 蒸馏脱酸

称取 100 g 碱炼脱酸油于烧瓶中,在真空度 0.098 MPa 条件下加热,在一定温度下通入水蒸气进行蒸馏脱酸。

#### 1.2.4 分析方法及计算公式

酸价的测定,GB 5009.229—2016;谷维素含量的测定,LS/T 6121.1—2017。

谷维素留存率 = 脱酸后米糠油谷维素含量 / 脱酸前米糠油谷维素含量 × 100%

脱酸率 = (脱酸前米糠油酸价 - 脱酸后米糠油酸价) / 脱酸前米糠油酸价 × 100%

精炼率 = 脱酸后米糠油质量 / 脱酸前米糠油质量 × 100%

## 2 结果与分析

### 2.1 保留酸价对谷维素留存率的影响

按 1.2.2 进行不同酸价米糠油的碱炼脱酸,测定不同米糠原油保留酸价下谷维素留存率,考察原油酸价与保留酸价关系及保留酸价对谷维素留存率的影响,结果见表 1。

表 1 不同酸价米糠油保留酸价与谷维素留存率的关系

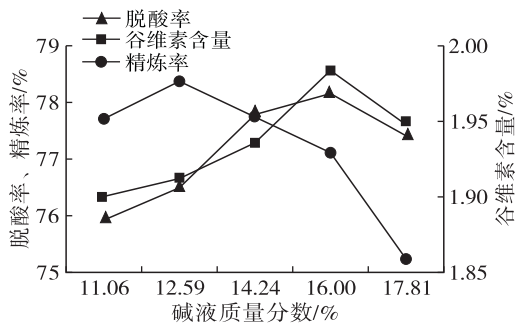
原油酸价 (KOH)/ (mg/g)	不同保留酸价(KOH)谷维素留存率/%				
	4 mg/g	5 mg/g	6 mg/g	7 mg/g	8 mg/g
22	86.74	92.53	92.12	92.08	91.83
25	85.35	92.28	91.20	91.18	91.07
27	85.12	87.58	93.95	93.48	93.26
30	84.91	87.70	92.83	92.33	91.98
33	83.97	86.22	92.25	92.18	92.15
35	83.45	85.77	87.32	91.25	90.87
37	79.78	84.53	87.59	92.02	91.55

由表1可知,米糠原油酸价(KOH)在22~25 mg/g时,谷维素留存率在保留酸价(KOH)取5 mg/g时最高,原油酸价(KOH)在27~33 mg/g时,谷维素留存率在保留酸价(KOH)取6 mg/g时最高,原油酸价(KOH)在35~37 mg/g时,谷维素留存率在保留酸价(KOH)取7 mg/g时最高。本文后续试验采用酸价(KOH)为27 mg/g的米糠原油,因此碱炼脱酸的保留酸价(KOH)取6 mg/g。

## 2.2 碱炼脱酸工艺条件优化

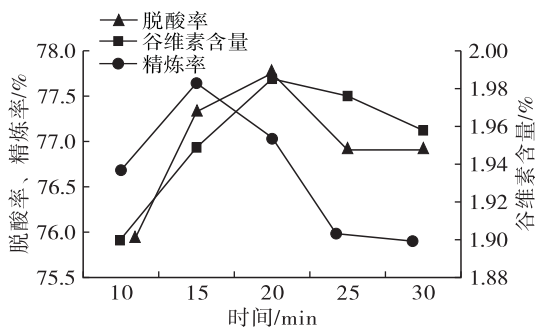
### 2.2.1 单因素试验

按1.2.3.1进行米糠油的碱炼脱酸,分别研究碱液质量分数、时间、温度对碱炼脱酸的影响,结果见图1~图3。



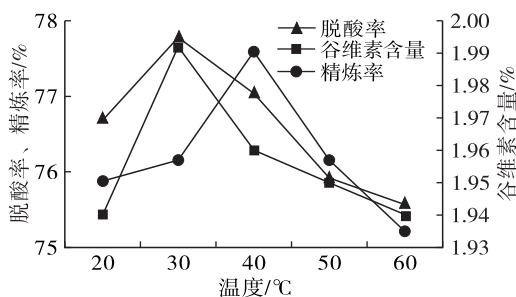
注:温度30℃,时间20 min。

图1 碱液质量分数对米糠油碱炼脱酸的影响



注:温度30℃,碱液质量分数16.00%。

图2 时间对米糠油碱炼脱酸的影响



注:碱液质量分数16.00%,时间20 min。

图3 温度对米糠油碱炼脱酸的影响

由图1~图3可知:碱液质量分数在16%时,谷维素含量和脱酸率达到最高,精炼率略有下降,综合考虑选择15.06%、16.00%、16.91% 3个水平进行

响应面优化;时间为20 min时,谷维素含量和脱酸率达到最高,精炼率略有下降,综合考虑选择17.5、20.0、22.5 min 3个水平进行响应面优化;温度为30℃时,谷维素含量和脱酸率达到最高,精炼率稍低,综合考虑选择25、30、35℃ 3个水平进行响应面优化。

### 2.2.2 响应面优化试验

#### 2.2.2.1 模型的建立及显著性检验

在单因素试验的基础上,以脱酸率( $X$ )、谷维素含量( $Y$ )、精炼率( $Z$ )为考察指标,选取温度、时间、碱液质量分数为自变量,进行三因素三水平的 Box - Behnken 试验。响应面试验因素水平见表2,响应面试验设计方案及结果见表3,谷维素含量的方差分析见表4。

表2 响应面试验因素水平

水平	A 温度/℃	B 时间/min	C 碱液质量分数/%
-1	25	17.5	15.06
0	30	20.0	16.00
1	35	22.5	16.91

表3 响应面试验设计方案及结果

试验号	A	B	C	X/%	Y/%	Z/%
1	-1	0	-1	76.67	1.98	77.71
2	0	0	0	78.15	1.98	77.08
3	0	0	0	77.04	2.02	76.42
4	-1	1	0	78.15	2.01	77.80
5	0	1	1	78.15	2.04	77.83
6	1	-1	0	74.81	2.00	80.05
7	1	0	-1	76.30	2.01	79.50
8	0	0	0	78.52	2.00	78.23
9	-1	0	1	77.41	2.06	81.53
10	1	0	1	78.52	1.99	78.63
11	0	0	0	77.04	2.00	77.53
12	0	-1	1	75.19	2.06	79.10
13	-1	-1	0	77.04	1.99	78.83
14	0	1	-1	74.81	2.01	80.26
15	1	1	0	79.26	1.96	78.17
16	0	-1	-1	74.81	2.01	79.50
17	0	0	0	77.78	1.99	78.25

表4 谷维素含量的方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	9.44E-003	9	1.05E-003	6.96	0.009 0
A	5.00E-005	1	5.00E-005	0.33	0.582 7
B	3.13E-004	1	3.13E-004	2.07	0.193 1
C	2.11E-003	1	2.11E-003	14.02	0.007 2
AB	1.60E-003	1	1.60E-003	10.62	0.013 9
AC	2.50E-003	1	2.50E-003	16.59	0.004 7

续表 4

来源	平方和	自由度	均方	F	P
BC	2.50E-005	1	2.50E-005	0.17	0.696 0
A <sup>2</sup>	2.21E-004	1	2.21E-004	1.47	0.264 9
B <sup>2</sup>	2.63E-007	1	2.63E-007	1.75E-003	0.967 8
C <sup>2</sup>	2.68E-003	1	2.68E-003	17.81	0.003 9
残差	1.06E-003	7	1.50E-004		
失拟项	1.75E-004	3	5.83E-005	0.27	0.847 9
纯误差	8.80E-004	4	2.20E-004		
总误差	0.010	16			

根据试验结果,利用 Design - Expert 8.0.5.0 软件对谷维素含量试验结果进行多次拟合回归分析,得到谷维素含量的多项回归方程为: $Y = 2.00 - 0.005A - 0.012B + 0.033C - 0.080AB - 0.10AC - 0.01BC - 0.029A^2 + 0.001B^2 + 0.10C^2$ 。

由表4可知,模型的F值为6.96、P值为0.009 0,即模型高度显著( $P < 0.01$ ),失拟项不显著( $P = 0.847 9 > 0.05$ ),由此可知该模型的预测值与实际值比较相符,试验结果可靠。由P值可知,AB影响显著( $P < 0.05$ );C、AC、C<sup>2</sup>影响高度显著( $P < 0.01$ )。由F检验得知3个因素贡献率为 $C > B > A$ 。

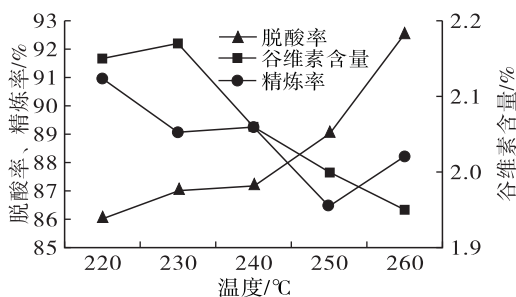
2.2.2.2 碱炼脱酸最优工艺条件的确定及验证

由响应面软件得出理论最优因素的水平分别为温度25℃、时间21.73 min、碱液质量分数16.91%,在此条件下脱酸油谷维素含量的理论预测值为2.07%,脱酸率为77.96%,精炼率为80.22%。考虑试验的可操作性,将工艺条件修正为温度25℃、时间22 min、碱液质量分数16.91%。在最优工艺条件下进行验证试验,脱酸油谷维素含量为2.05%,脱酸率为77.78%,精炼率为80.05%,与预测值接近,预测值可靠。

2.3 蒸馏脱酸工艺条件优化

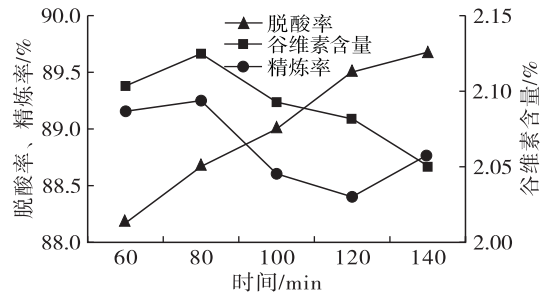
2.3.1 单因素试验

按1.2.3.2进行米糠油的蒸馏脱酸,分别研究温度和时间对米糠油蒸馏脱酸的影响,结果见图4、图5。



注:时间100 min,真空度0.098 MPa。

图4 温度对米糠油蒸馏脱酸的影响



注:温度230℃,真空度0.098 MPa。

图5 时间对米糠油蒸馏脱酸的影响

由图4、图5可知:温度为230℃时,谷维素含量最高,脱酸率和精炼率稍低,综合考虑选择225、230、235℃3个水平进行响应面优化;时间为80 min时,谷维素含量和精炼率最高,脱酸率稍低,综合考虑选择70、80、90 min 3个水平进行响应面优化。

2.3.2 响应面优化试验

2.3.2.1 模型的建立及显著性检验

在单因素试验的基础上,以脱酸率(X)、谷维素含量(Y)、精炼率(Z)为考察指标,选取时间和温度为自变量,进行二因素三水平的响应面优化试验。响应面试验因素水平见5,响应面试验设计方案及结果见表6,谷维素含量的方差分析见表7。

表5 响应面试验因素水平

水平	A 时间/min	B 温度/℃
-1	70	225
0	80	230
1	90	235

表6 响应面试验设计方案及结果

试验号	A	B	X/%	Y/%	Z/%
1	0	0	88.33	2.13	94.22
2	0	-1	93.33	2.13	90.12
3	1	0	85.17	2.14	94.35
4	0	0	88.67	2.15	93.20
5	-1	0	87.50	2.20	91.22
6	0	0	86.83	2.06	92.24
7	1	1	86.50	2.06	93.52
8	-1	-1	91.50	2.13	92.62
9	1	-1	85.33	2.18	91.64
10	0	0	88.17	2.12	93.24
11	0	1	83.67	2.15	94.16
12	-1	1	84.67	2.24	89.79
13	0	0	90.83	2.14	94.12

表7 谷维素含量的方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	0.019	3	6.42E-003	6.00	0.015 7
A	6.02E-003	1	6.02E-003	5.62	0.041 9
B	1.67E-005	1	1.67E-005	0.02	0.903 4
AB	0.013	1	0.013	12.35	0.006 6
残差	9.63E-003	9	1.07E-003		
失拟项	4.63E-003	5	9.27E-004	0.74	0.631 3
纯误差	5.00E-003	4	1.25E-003		
总误差	0.029	12			

根据试验结果,利用 Design - Expert 8.0.5.0 软件对谷维素含量试验结果进行多次拟合回归分析,得到谷维素含量的多项回归方程为: $Y = 2.14 - 0.063A + 0.0033B - 0.23AB$ 。

由表7可知,失拟项不显著( $P = 0.6313 > 0.05$ ),模型的 $P < 0.05$ ,即模型显著,由此可知该模型的预测值与实际值比较相符,试验结果可靠。由 $P$ 值可知,A影响显著( $P < 0.05$ ),AB影响高度显著( $P < 0.01$ )。

### 2.3.2.2 蒸馏脱酸最优工艺条件确定与验证

由响应面软件得出理论最优因素水平分别为温度 225℃、时间 85.75 min,在此条件下的理论预测值谷维素含量为 2.15%,脱酸率为 89.64%,精炼率为 92.02%。考虑试验的可操作性,将工艺条件修正为温度 225℃、时间 86 min。在最优工艺条件下进行验证试验,米糠油谷维素含量为 2.16%,脱酸率为 90.83%,精炼率为 92.42%,与预测值接近,预测值可靠。经过两段脱酸谷维素含量较碱炼脱酸高,与原油(2.15%)接近。

## 3 结论

通过测定不同保留酸价下米糠油的谷维素留存率,得到保留酸价与原油酸价的对应关系为:原油酸价(KOH)在 22~25 mg/g 时,保留酸价(KOH)取 5 mg/g,原油酸价(KOH)在 27~33 mg/g 时,保留酸价(KOH)取 6 mg/g,原油酸价(KOH)在 35~37 mg/g 时,保留酸价(KOH)取 7 mg/g,谷维素能得到较好保留。

以谷维素含量为主要考察指标,兼顾脱酸率和精炼率,研究碱炼脱酸、蒸馏脱酸两段脱酸工艺对米糠油脱酸效果的影响,在单因素试验基础上,采用响应面优化试验得到的最佳工艺条件为:碱炼脱酸温度 25℃,时间 22 min,碱液质量分数 16.91%;蒸馏脱酸温度 225℃,时间 86 min,真空度 0.098 MPa。在最佳工艺条件下,米糠油碱炼脱酸后谷维素含量为 2.05%,脱酸率为 77.78%,精炼率为 80.05%;再

经蒸馏脱酸后谷维素含量由 2.05% 提高到 2.16%,与原油接近(2.15%),脱酸率为 90.83%,精炼率为 92.42%。

### 参考文献:

- [1] MAGDALENA R, MINAR M M H, ADEL G A R, et al. Blends of rapeseed oil with black cumin and rice bran oils for increasing the oxidative stability[J]. J Food Sci Technol, 2016, 53(2): 1055 - 1062.
- [2] JIN J, XIE D, CHEN H, et al. Production of rice bran oil with light color and high oryzanol content by multi-stage molecular distillation[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016(1): 145 - 153.
- [3] 那治国. 响应面法优化米糠油草酸脱胶工艺的研究[J]. 中国调味品, 2017(4): 36 - 40.
- [4] HOED V V, JOSE V A, MARTA C, et al. Optimization of physical refining to produce rice bran oil with light color and high oryzanol content[J]. J Am Oil Chem Soc, 2010(10): 1227 - 1234.
- [5] 战东胜. 加工过程中油脂色泽形成原因初探[D]. 武汉:武汉工业学院, 2012.
- [6] GHOSH M. Review on recent trends in rice bran oil processing [J]. J Am Oil Chem Soc, 2007(4): 315 - 324.
- [7] CARLA B D S, GIUSEPPINA P P L, CRISTINE V B, et al. Development of a functional rice bran cookie rich in  $\gamma$ -oryzanol[J]. J Food Meas Charact, 2019(13): 1070 - 1077.
- [8] KEISHNA A G G, KHATOON S, SHIELA P M, et al. Effect of refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2001(2): 127 - 131.
- [9] CICERO A F G, GADDI A. Rice bran oil and  $\gamma$ -oryzanol in the treatment of hypedipoproteinaemias and other conditions[J]. Phytother Res, 2001(4): 277 - 289.
- [10] ALI A, DEVARAJAN S. Nutritional and health benefits of rice bran oil[M]. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2017: 135 - 158.
- [11] 李润丰,常学东,张亚萍,等. 米糠油中谷维素测定方法的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(5): 145 - 148.
- [12] LI D M, FAIZA M, ALI S, et al. Highly efficient deacidification of high-acid rice bran oil using methanol as a novel acyl acceptor[J]. Appl Biochem Biotech, 2018(4): 1061 - 1072.
- [13] LI D M, LIU P, WANG W, et al. An innovative deacidification approach for producing partial glycerides-free rice bran oil[J]. Springer US, 2017(6): 1154 - 1161.
- [14] 廖胜石,任小娜,曾俊. 米糠油脱酸工艺的研究[J]. 粮食与油脂, 2015(6): 9 - 11.