

脱臭过程中保留米糠油中植物甾醇的工艺优化

景璐璐¹, 魏佳丽², 白歌¹, 胡毓元¹, 马传国¹

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 上海良友(集团)有限公司技术中心, 上海 200333)

摘要:采用氮气蒸馏法进行米糠油的脱臭,研究了脱臭温度、脱臭时间以及氮气流速对脱臭米糠油中植物甾醇含量的影响。结果表明,在保证得到高品质米糠油的前提下,最大程度保留脱臭油中植物甾醇的优化工艺条件为:脱臭温度 260 °C,脱臭时间 120 min,氮气流速 0.12 m³/h。在最优工艺条件下,植物甾醇保留率(相对于脱色油)为 83.38%,米糠油酸值(KOH)为 0.25 mg/g,精炼率为 93.01%。同时发现,脱臭前后米糠油中植物甾醇的主要组成成分没有变化,均为豆甾醇、菜油甾醇和 β -谷甾醇。

关键词:米糠油;植物甾醇;脱臭;氮气蒸馏;酸值;精炼率

中图分类号:TS224.6;TS201.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)03-0003-05

Optimization of deodorization process for retention of phytosterols in rice bran oil

JING Lulu¹, WEI Jiali², BAI Ge¹, HU Yuyuan¹, MA Chuanguo¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Technology Center, Shanghai Liangyou (Group) Co., Ltd., Shanghai 200333, China)

Abstract: The bleached rice bran oil was deodorized by nitrogen distillation, and the effects of deodorization temperature, deodorization time and flow rate of nitrogen on the phytosterol content of rice bran oil were studied. The results showed that ensuring high quality rice bran oil, the deodorization process conditions for maximum retention of phytosterol in deodorized oil were optimized as follows: deodorization temperature 260 °C, deodorization time 120 min and flow rate of nitrogen 0.12 m³/h. Under the optimal conditions, the retention rate of phytosterol was 83.38% (based on bleached oil), refining yield was 93.01%, and the acid value of deodorized rice bran oil was 0.25 mgKOH/g. At the same time, it was found that the main components of phytosterol in rice bran oil did not change before and after deodorization, and they were stigmasterol, campesterol and β -sitosterol.

Key words: rice bran oil; phytosterol; deodorization; nitrogen distillation; acid value; refining yield

我国是稻谷生产大国,但用米糠为原料制备米糠油的利用率仅为 20%,与印度相差 39%,与日本有效利用率 92% 相比仍有较大的上升空间^[1]。米糠油含有较为丰富的营养物质,如 V_E、植物甾醇、谷维素等,其中植物甾醇含量约为 10 g/kg^[2],高于大

多数天然植物油的 1~5 g/kg^[3]。

植物甾醇因具有调节血脂、降低胆固醇的功能而一直备受关注,被誉为“生命的钥匙”^[4]。已有研究证明甾醇对宿主系统的影响,通过提高免疫反应的识别来降低癌症的风险^[5-6]。Bouic 等^[7]研究发现植物甾醇可作为一种免疫调节因子,临床上已有相关的研究证明植物甾醇具有抗炎症作用,且没有可的松类药物的副作用。有研究表明,在人体试验中,来自米糠油中的植物甾醇可显著降低轻度高胆固醇患者体内胆固醇水平^[8-9]。另外,Most 等^[10]研究表明,米糠油对血清胆固醇水平有降低作用,且将其归因于米糠油中谷维素、菜油甾醇和 β -谷甾醇等物质的存在。米糠油也因这一健康益处而成为

收稿日期:2020-08-17;修回日期:2020-11-30

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31972110);“十三五”国家重点研发计划子课题(2018YFD041102)

作者简介:景璐璐(1995),女,硕士研究生,研究方向为油脂化学与工艺学(E-mail)jinglulu2013@163.com。

通信作者:马传国,教授,博士生导师(E-mail)mcg@haut.edu.cn。

一种重要的功能性食物^[11]。研究表明,油脂精炼后植物甾醇均有不同程度的损失^[12]。因此,通过改变和进一步优化油脂精炼和加工过程从而将天然植物甾醇更多地保留在油脂中是有必要的。

本研究主要采用氮气蒸馏法实验室模拟油脂脱臭过程,考察脱臭工艺条件对米糠油中植物甾醇含量的影响,并对工艺条件进一步优化,将天然植物甾醇更多地保留在米糠油中,以期对具有一定功能性油脂的工业化生产和加工提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

脱色米糠油,郑州远洋油脂工程技术有限公司提供。

α -胆甾烷醇(纯度 $\geq 95\%$),美国 Sigma 公司; N,O-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA)+1%三甲基氯硅烷(TMCS),Fluka 公司。

7890A-FID 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;麦氏真空表,上海行知仪表厂;2XZ-2 旋片式真空泵,北京中兴伟业仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 米糠油的脱臭

将脱色米糠油放入蒸馏瓶中,置于控温加热装置。导入氮气,连接好气体流量计、减压阀等(见图 1),确保其在旋片式真空泵抽气的情况下气密性良好。

在低压下排完空气后,将脱色米糠油预热至 100℃ 以上^[13],通入氮气,调整氮气流速使其稳定后,将油样迅速升高至所需温度,将压力调控在所要求的范围内(真空度小于等于 250 Pa),以免抽气效率下降^[14],设定气提时间并记录。待脱臭结束后,记录脱臭米糠油的量,将油样密封保存待分析。

表 1 脱色米糠油的指标

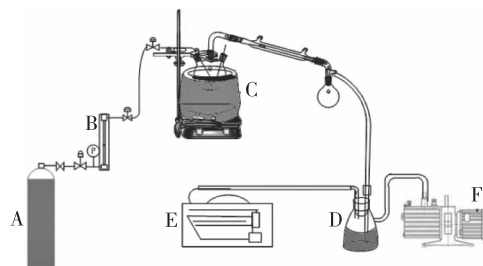
水分/%	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	色泽(133.4 mm 槽)	植物甾醇含量/(mg/100 g)
0.03	0.74	2.02	Y35, R3.0	1 145.02

从表 1 可知,脱色米糠油的酸值满足国标三级米糠油标准,过氧化值及色泽均达到国标一级米糠油标准,其植物甾醇含量为 1 145.02 mg/100 g。

2.2 单因素试验

2.2.1 氮气流速的影响

取一定量的脱色米糠油,在脱臭温度 240℃,氮气流速分别为 0.04、0.08、0.12、0.16 m³/h 下脱臭 120 min,计算精炼率,测定脱臭米糠油酸值和植物甾醇含量,考察氮气流速对脱臭过程中精炼率、游离脂肪酸(FFA)脱除率及植物甾醇保留率(相对于脱



注:A. 高纯氮气;B. 气体流量计;C. 电热套;D. 安全瓶;E. 麦氏真空表;F. 旋片式真空泵。

图 1 氮气气提脱臭装置示意图

1.2.2 精炼率(x)的计算

$$x = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为脱色米糠油质量; m_1 为脱臭米糠油质量。

1.2.3 米糠油理化指标的检测

酸值的测定,参照 GB 5009.229—2016;过氧化值的测定,参照 GB 5009.227—2016;色泽的测定,参照 GB/T 22460—2008;水分的测定,参照 GB 5009.3—2016。

1.2.4 植物甾醇含量的测定

参照 COL/T. 20/DOC. NO. 10/REV. 1^[15],采用衍生化气相色谱法对植物甾醇含量进行检测,利用内标法计算主要植物甾醇的含量。

色谱条件:HP-5 毛细管色谱柱(30.0 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m);进样口温度 300℃;载气为高纯氮气;分流比 20:1;柱流速 1.0 mL/min;初始温度 285℃,保持 30 min,以 10℃/min 的速率升温至 300℃,保持 5 min;检测器温度 360℃;进样量 1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 脱色米糠油的指标(见表 1)

色油)的影响,结果分别见图 2、图 3。

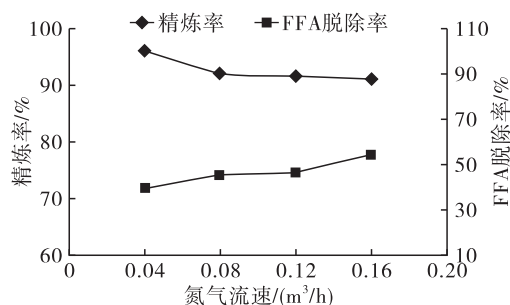


图 2 氮气流速对精炼率及游离脂肪酸脱除率的影响

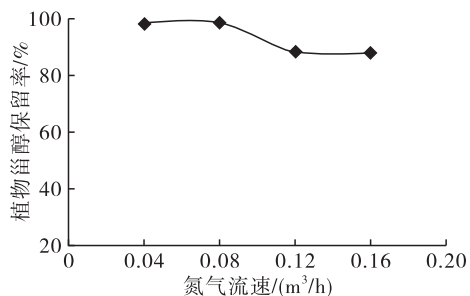


图3 氮气流速对植物甾醇保留率的影响

使用氮气作为气提气体可获得较高品质的脱臭油^[16],且避免了使用水蒸气脱臭过程中油脂的水解。由图2可知,随着氮气流速的增大,精炼率逐渐减小,游离脂肪酸脱除率逐渐增大,但当氮气流速大于0.08 m³/h时精炼率变化趋于缓和。由图3可知,植物甾醇保留率随着氮气流速的增大而略有降低,在氮气流速为0.04 m³/h时植物甾醇保留率为98.78%,而在氮气流速达到0.16 m³/h时植物甾醇保留率降至87.85%。

在气提脱臭过程中,其效率随通入的氮气流速而变化。通入的氮气流速增大,脱臭过程中气液传质效率升高,易挥发的甾醇损失率随之增大。虽然游离脂肪酸脱除率逐渐增大,但总体脱除游离脂肪酸的效率普遍不高,这是由于米糠油中其他挥发性组分所需氮气的量增加。随着脱臭过程中游离脂肪酸、部分甾醇及臭味组分的脱除,油脂精炼率也因此有所改变。试验发现,随氮气流速不断增大,氮气搅拌油脂的剧烈程度逐渐加大,当氮气流速大于0.08 m³/h后,飞溅较为明显。在氮气流速改变的过程中,植物甾醇保留率变化不大。综合考虑,选取氮气流速为0.08 m³/h。

2.2.2 脱臭温度的影响

取一定量脱色米糠油,在脱臭温度分别为220、240、260、280、300℃,氮气流速为0.08 m³/h下脱臭120 min,计算精炼率,测定脱臭米糠油酸值、植物甾醇含量,考察脱臭温度对脱臭过程中精炼率、游离脂肪酸脱除率及植物甾醇保留率(相对于脱色油)的影响,结果分别见图4、图5。

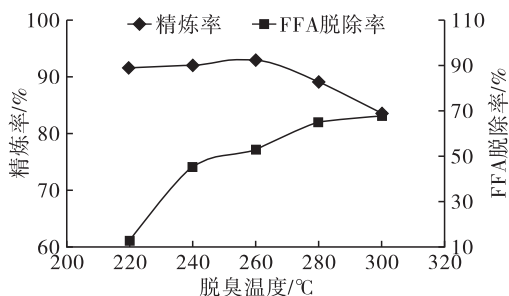


图4 脱臭温度对精炼率及游离脂肪酸脱除率的影响

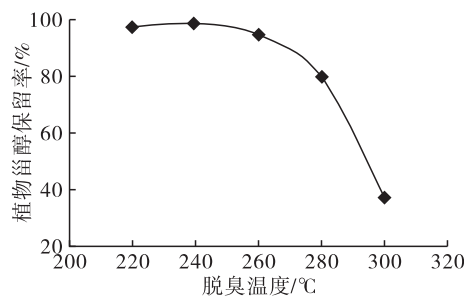


图5 脱臭温度对植物甾醇保留率的影响

由图4可知:随着脱臭温度的升高,精炼率总体呈下降趋势,在260℃时精炼率为92.58%,300℃时精炼率降至83.66%;而随着脱臭温度的升高,游离脂肪酸脱除率不断增大。由图5可知,随脱臭温度的升高植物甾醇保留率变化明显,220℃时植物甾醇保留率为97.47%,而300℃时植物甾醇保留率降至37.25%。

在一般情况下,挥发性组分蒸气压的对数与其绝对温度成正比。在真空度一定的情况下,温度升高,米糠油中挥发性组分的蒸气压也随之升高。此时,挥发性组分从油脂中逸出的速率也会增大。因而,游离脂肪酸的脱除效果很明显。而当脱臭温度升高到280℃或300℃时,可能会导致中性油的分解,从而增加油脂的损耗,因此精炼率下降相对明显。植物甾醇保留率下降较大的原因是,为了提高游离脂肪酸脱除率而不断升高温度时,可能达到了植物甾醇的馏出温度。在260℃时米糠油酸值(KOH)为0.30 mg/g,植物甾醇保留率为90.84%,相对较好。综合分析,脱臭温度选取260℃。

2.2.3 脱臭时间的影响

取一定量脱色米糠油,在脱臭温度260℃,氮气流速0.08 m³/h下分别脱臭30、60、90、120、150、180 min,计算精炼率,测定脱臭米糠油酸值、植物甾醇含量,考察脱臭时间对精炼率、游离脂肪酸脱除率及植物甾醇保留率(相对于脱色油)的影响,结果分别见图6、图7。

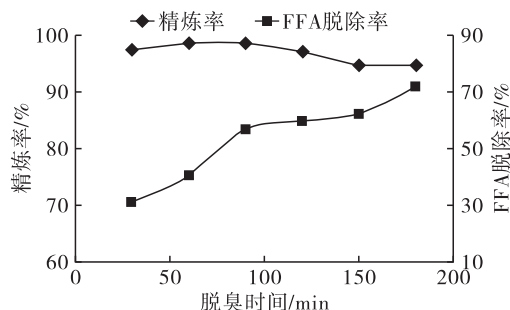


图6 脱臭时间对精炼率及游离脂肪酸脱除率的影响

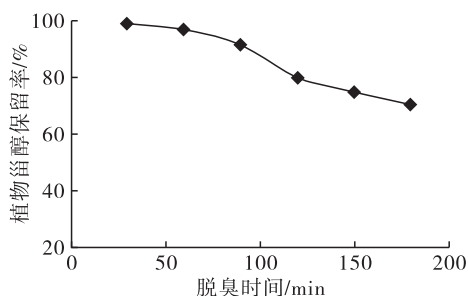


图7 脱臭时间对植物甾醇保留率的影响

气提脱臭过程中,油脂与蒸气接触的时间直接影响气提效率。因此,为使油脂中挥发性组分降低至所需范围内时,就需要一定的脱臭时间。由图6可知,在30~90 min的过程中游离脂肪酸脱除率增幅较大,其后,可能是由于少量中性油分解新生成游离脂肪酸导致脱除率变化不大。另外,在整个脱臭过程中精炼率变化不大。由图7可知,随脱臭时间延长,植物甾醇保留率下降,这是因为在高温下脱臭时间延长会增加植物甾醇的蒸发损失。综合考虑,选取脱臭时间为120 min。

2.3 正交试验

根据米糠油脱臭工艺单因素试验结果,以脱臭温度、脱臭时间、氮气流速为因素,以植物甾醇保留率为指标设计三因素三水平的正交试验,优化米糠油脱臭工艺条件。正交试验因素水平见表2,正交试验设计及结果见表3,方差分析见表4,正交试验所得脱臭油的理化指标见表5。

表2 正交试验因素水平

水平	A 脱臭温度/°C	B 脱臭时间/min	C 氮气流速/(m ³ /h)
1	240	60	0.04
2	260	120	0.08
3	280	180	0.12

表3 正交试验设计及结果

试验号	A	B	C	空白	植物甾醇保留率/%
1	1	1	1	1	98.52
2	1	2	2	2	94.89
3	1	3	3	3	92.62
4	2	1	2	3	93.05
5	2	2	3	1	83.04
6	2	3	1	2	75.85
7	3	1	3	2	69.04
8	3	2	1	3	48.13
9	3	3	2	1	33.09
k_1	95.34	86.87	74.17	71.55	
k_2	83.98	75.35	73.68	79.93	
k_3	50.09	67.19	81.57	77.93	
R	45.26	19.68	7.89	8.38	

表4 方差分析

因素	平方和	自由度	F	F 临界值
A	3 311.25	2	28.52**	4.32
B	589.22	2	5.07*	4.32
C	107.28	2	0.92	4.32
误差	232.23	4		

注:**表示数据在 $P=0.01$ 水平上显著;*表示数据在 $P=0.1$ 水平上显著。

表5 正交试验所得脱臭油的理化指标

试验号	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	色泽(133.4 mm槽)
1	0.59	1.27	Y35, R3.5
2	0.38	3.82	Y35, R2.6
3	0.36	1.50	Y35, R2.9
4	0.38	1.79	Y35, R3.0
5	0.22	2.03	Y35, R2.0
6	0.17	1.20	Y35, R1.8
7	0.43	1.97	Y35, R2.1
8	0.34	2.25	Y35, R2.3
9	0.26	1.35	Y35, R1.9

由表3和表4可知:脱臭温度对植物甾醇保留率影响极显著,脱臭时间对植物甾醇保留率影响显著,而氮气流速对植物甾醇保留率影响不显著。在脱臭过程中,影响植物甾醇保留率的因素主次依次为A(脱臭温度)>B(脱臭时间)>C(氮气流速)。

由表5可知,正交试验所得9组样品油的过氧化值和色泽均达到国标一级米糠油的标准(过氧化值 ≤ 5.0 mmol/kg,色泽(罗维朋比色槽133.4 mm) \leq Y35、R3.5),酸值都达到国标三级米糠油标准。为了尽量提高油品质量,考察酸值(KOH)满足国标二级米糠油标准(≤ 0.3 mg/g)的试验号。结合表3、表4中试验5号、6号、9号的植物甾醇保留率,得出最佳的方案为 $A_2B_2C_3$,即脱臭温度260°C、脱臭时间120 min、氮气流速0.12 m³/h,此时植物甾醇保留率为83.04%。

以最佳工艺条件进行验证试验,植物甾醇保留率(相对于脱色油)的均值为83.38%,精炼率为93.01%,酸值(KOH)为0.25 mg/g。

2.4 脱臭前后米糠油植物甾醇的组成(见表6)

表6 脱臭前后米糠油中植物甾醇的组成及含量

植物甾醇	脱色油		脱臭油	
	含量/(mg/100 g)	比例/%	含量/(mg/100 g)	比例/%
菜油甾醇	276.30	24.13	229.35	24.02
豆甾醇	170.88	14.92	140.52	14.72
β -谷甾醇	697.84	60.95	584.87	61.26
总植物甾醇	1 145.02	100.00	954.74	100.00

由表6可知,米糠油经脱臭后,植物甾醇的主要组成成分不变,均为菜油甾醇、豆甾醇和 β -谷甾醇,且单一植物甾醇的比例也几乎没有发生变化。

3 结论

采用氮气蒸馏法对米糠油脱臭,以植物甾醇保留率为主要指标,进行单因素试验和正交试验优化脱臭工艺参数。结果发现,影响植物甾醇保留率的因素主次顺序为脱臭温度、脱臭时间、氮气流速。在脱臭油酸值满足国标二级米糠油标准的情况下,最大程度保留植物甾醇的米糠油脱臭工艺条件为:脱臭温度 260℃,脱臭时间 120 min,氮气流速 0.12 m³/h。在最佳脱臭条件下,植物甾醇保留率(相对于脱色油)为 83.38%,精炼率为 93.01%,酸值(KOH)为 0.25 mg/g。对脱色米糠油和脱臭米糠油中植物甾醇组成进行分析得出:脱臭后米糠油中植物甾醇的主要组成成分不变,均为菜油甾醇、豆甾醇和 β -谷甾醇,且单一植物甾醇的比例也几乎没有发生变化。

参考文献:

- [1] JIANG Y R, WANG Y, LIU L R, et al. Rice bran oil in China: opportunities and challenges [J]. *Inform*, 2019, 30(9): 12-16.
- [2] 唐娜. 不同油脂对高脂饮食小鼠糖脂代谢的影响[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2019.
- [3] VERLEYEN T, FORCADES M, VERHE R, et al. Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2002, 79(2): 117-122.
- [4] NORMÉN A L, BRANTS H A M, VOORRIPS L E, et al. Plant sterol intakes and colorectal cancer risk in the Netherlands cohort study on diet and cancer [J]. *Am J Clin Nutr*, 2001, 74(1): 141-148.
- [5] SHAHZAD N, KHAN W, SHADAB M D, et al. Phytosterols as a natural anticancer agent: current status and future perspective [J]. *Biomed Pharm*, 2017, 88: 786-794.
- [6] RAMPRASATH V R, AWAD A B. Role of phytosterols in cancer prevention and treatment [J]. *J AOAC Int*, 2015, 98(3): 735-738.
- [7] BOUIC P J, LAMPRECHT J H. Plant sterols and sterolins: a review of their immune modulating properties [J]. *Altern Med Rev*, 1999(4): 170-177.
- [8] SARAH E, ALISON W, JINNY W, et al. Consumption of a plant sterol-based spread derived from rice bran oil is effective at reducing plasma lipid levels in mildly hypercholesterolaemic individuals [J]. *Brit J Nutr*, 2011, 105(12): 1808-1818.
- [9] VISSERS M N, ZOCC P L, MEIJER G W, et al. Effect of plant sterols from rice bran oil and triterpene alcohols from sheanut oil on serum lipoprotein concentrations in humans [J]. *Am J Clin Nutr*, 2000, 72(6): 1510-1515.
- [10] MOST M M, TULLEY R, MORALES S, et al. Rice bran oil, not fiber, lowers cholesterol in humans [J]. *Am J Clin Nutr*, 2005, 81(1): 64-68.
- [11] SUGANO M, TSUJI E. Rice bran oil and cholesterol metabolism [J]. *J Nutr*, 1997, 127(3): 521S-524S.
- [12] FERRARI R A P, SCHULTE E, ESTEVES W, et al. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1996, 73: 587-592.
- [13] 刘玉兰, 汪学德, 马传国, 等. 油脂制取与加工工艺学 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [14] LEE S Y, JUNG M Y, YOON S H. Optimization of the refining process of camellia seed oil for edible purposes [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2014, 23(1): 65-73.
- [15] Determination of the composition and content of sterols by capillary-column gas chromatography: COL/T. 20/DOC. NO. 10/REV. 1 [S]. Spain, Madrid: International Olive Oil Council, 2001.
- [16] DECAP P, BRAIPSON - DANTHINE S, BÉATRICE V, et al. Comparison of steam and nitrogen in the physical deacidification of soybean oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2004, 81(6): 611-617.