

玉米油脱蜡过程中植物甾醇的迁移

景璐璐¹, 马传国^{1*}, 闫亚鹏¹, 刘志军²

(¹河南工业大学粮油食品学院 郑州 450001

²唐山润泽粮油食品有限公司 河北唐山 064000)

摘要 玉米油是富含植物甾醇的植物油之一。其含有一定量的蜡,影响食用的感官及透明度。本研究以脱色玉米油为原料,采用干法进行蜡酯的脱除,考察脱蜡工艺对蜡含量、植物甾醇含量及迁移的影响,并在单因素实验的基础上采用响应面分析法优化脱蜡玉米油的制备工艺。优化结果是:养晶时间 62 h、养晶温度 3.5 °C、降温速率 1.4 °C/min。在此条件下制得的玉米油中蜡含量为 34.75 mg/kg,酯态甾醇含量为 842.52 mg/100 g,总甾醇含量为 1 110.61 mg/100 g。研究结果为生产富含植物甾醇的食用玉米油提供了理论参考。

关键词 玉米油;干法脱蜡;植物甾醇;响应面

文章编号 1009-7848(2023)08-0241-13 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.08.025

玉米胚芽油、粟米油统称为玉米油,富含多种不饱和脂肪酸、甾醇、维生素 E 等成分。近些年来,随着国民健康意识的提升,我国玉米油消费量呈逐年上升趋势。然而,玉米油在储存销售过程中出现的发朦沉淀现象,一定程度上会影响消费者对玉米油的选择。絮凝状沉淀物质的产生主要是由于油脂中存在一定量的蜡酯,含量较多会影响其口感。日常膳食中食用蜡酯较多的油脂也会增加肝脏负担,影响健康^[1]。然而,蜡酯并非存在于所有品种的油脂中,主要以葵花籽油、米糠油、玉米油为主,可通过脱蜡工序进行脱除,并符合产品标准。

植物甾醇是植物油中不皂化物的重要组成部分^[2]。它们可抑制肠道中胆固醇的吸收,同时降低高血脂患者血浆甘油三酯及 LDL-胆固醇浓度^[3]。研究表明,豆甾醇对抗骨关节炎有显著作用,其中 β -谷甾醇因对巨噬细胞的可调节功能使其有望成为对抗类风湿关节炎的有效药物^[4-5]。同时,食用富含植物甾醇的酸奶可有效增强哮喘患者的免疫功能^[6]。除此之外,植物甾醇还具有抗癌,保护胃黏膜,降低饮食性肥胖等作用^[7-9]。

植物油及其衍生物是植物甾醇最丰富的天然

来源,其次是谷物、坚果等。然而,其在油脂精炼过程中会呈现不同程度的损失。脱蜡工序中植物甾醇损失率最低为 3.22%,与脱酸、脱色、脱臭等精炼工序相比无显著性差异^[10]。因此,有必要对脱蜡过程中植物甾醇变化规律进行研究。本文以脱色玉米油为研究对象,通过单因素实验、响应面实验,考察脱蜡过程中降温速率、养晶时间、养晶温度、搅拌速率对玉米油中甾醇含量、碘值、蜡含量、甾醇迁移率的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

脱色玉米油,购于山东某油厂。测得其中总甾醇含量为 1 258.07 mg/100 g,游离甾醇含量为 276.05 mg/100 g,酯态甾醇含量为 982.02 mg/100 g,蜡含量为 168.79 mg/kg。

乙酸乙酯、乙醚、三氯甲烷、氢氧化钾、无水硫酸钠,均为分析纯级,天津市科密欧化学试剂有限公司;正己烷、甲醇,均为色谱纯级,韩国德山药品正业;胆固醇棕榈酸酯(纯度 $\geq 98.0\%$)、5 α -胆甾醇(纯度 $\geq 95.0\%$)、十二烷醇花生酸酯(纯度 $\geq 99\%$)、C46(纯度 98%),sigma 公司;C44(纯度 $> 99\%$)、固相萃取柱 SBEQ-CA2155,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

Nexis2030 气相色谱仪,岛津(中国)有限公

收稿日期: 2022-08-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31972110)

第一作者: 景璐璐,女,硕士生

通信作者: 马传国 E-mail: mcg@haut.edu.cn

司;AUY-220型电子分析天平,日本SHIMADZU公司;S25涡旋仪,德国IKA公司;HH-4型数显搅拌水浴锅,常州丹瑞实验仪器设备有限公司;MTN-2800W氮吹仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;VIVO RT2加热制冷循环器,优莱博技术(北京)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 脱蜡 准确称取一定量的脱色玉米油于试管中,使用恒温加热磁力搅拌装置加热至80℃,保持30 min。通过加热循环制冷器对油脂降温过程中的速率进行控制,并根据试验设计进行不同速率的搅拌。当达到设定养晶温度时,停止搅拌,进入养晶阶段进行不同时间条件下的养晶。最后低温过滤得到脱蜡玉米油。

1.3.2 单因素实验

1.3.2.1 搅拌速率对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 取适量脱色玉米油,在结晶降温速率为1.2℃/min,养晶温度4℃,养晶时间为48 h,搅拌速率分别为0,8,10,12,14,16,18 r/min下进行脱蜡。对脱蜡油含蜡量、碘值、植物甾醇含量以及甾醇迁移率进行检测。

1.3.2.2 降温速率对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 取适量脱色玉米油,在养晶温度4℃,养晶时间为48 h,搅拌速率为10 r/min,降温速率分别为0.9,1.2,1.5,1.8,2.1,2.4,2.7℃/min下进行脱蜡。对脱蜡油含蜡量、碘值、植物甾醇含量以及甾醇迁移率进行检测。

1.3.2.3 养晶温度对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 取适量脱色玉米油,在降温速率1.2℃/min,养晶时间为48 h,搅拌速率为10 r/min,养晶温度分别为0,2,4,6,8,10,12℃下进行脱蜡。对脱蜡油含蜡量、碘值、植物甾醇含量以及甾醇迁移率进行检测。

1.3.2.4 养晶时间对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 取适量脱色玉米油,在养晶温度4℃,搅拌速率为10 r/min,降温速率为2.1℃/min,养晶时间分别为12,24,36,48,60,72,84 h下进行脱蜡。对脱蜡油含蜡量、碘值、植物甾醇含量以及甾醇迁移率进行检测。

1.3.3 响应面优化试验 在单因素实验基础上,以养晶温度(A)、养晶时间(B)、降温速率(C)3个

因素为自变量,甾醇及蜡含量为响应值,采用Design-Expert 8.0.6软件设计,优化玉米油脱蜡工

表1 响应面试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of response surface analysis

水平	养晶温度(A)/ ℃	养晶时间(B)/ h	降温速率(C)/ ℃·min ⁻¹
-1	2	36	0.9
0	6	60	1.8
1	10	84	2.7

艺。响应面设计因素与水平见表1。

1.3.4 蜡质含量的测定 采用气相色谱法^[11-13]对玉米油中蜡质含量进行测定。称取适量待测油样溶于正己烷中,同时加入十二烷醇花生酸酯作为内标,混合均匀后备用。向预先活化后的固相萃取柱中加入待测样品并收集洗脱液。加入10 mL混合液(V_{正己烷}:V_{乙醚}=99:1)洗脱蜡酯,洗脱过程中避免柱流干。收集的组分以氮气流吹干后,加入正己烷复溶。取样进行GC分析。

1.3.5 植物甾醇含量的测定 植物甾醇含量的检测参考Esche等^[14]的方法。准确称取30~40 mg玉米油于试管中,以胆固醇棕榈酸酯、5α-胆甾烷醇为内标,加入正己烷混合均匀后备用。取1 mL待测样于活化后的SPE柱中进行洗脱。10 mL混合液(V_{正己烷}:V_{乙醚}=98:2)用于洗脱甾醇酯(组分A),用20 mL混合液(V_{正己烷}:V_{乙酸乙酯}=96:4)去除干扰组分,10 mL混合液(V_{正己烷}:V_{乙酸乙酯}=5:95)洗脱游离甾醇(组分B)。收集的组分在氮气流下吹干后,组分A先用适量甲醇钠溶液于90℃皂化,加入正己烷混合均匀取上清液。组分B直接加入正己烷复溶,取样进行GC分析。

通过式(1)计算得出甾醇迁移率。

$$\text{迁移率}(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

式中,C₀——脱色玉米油中植物甾醇含量,mg/100 g;C₁——脱蜡后玉米油中植物甾醇含量,mg/100 g。

1.3.6 碘值(IV)的测定 参照GB 5009.168-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》中的方法,通过GC测定油脂脂肪酸组成,推算其

碘值^[15]。

$$IV = 0.95 \times C16:1 + 0.86 \times C18:1 + 1.732 \times C18:2 + 2.616 \times C18:3 \quad (2)$$

1.3.7 冷冻试验 参考 GB/T 35877-2018 《粮油检验 动植物油脂冷冻试验》对脱蜡油进行冷冻试验。取适量(200~300 mL)待测油样加热至 130 ℃, 后冷却至 25 ℃, 再置于 0 ℃、5.5 h 观察是否有晶体或絮状物形成。

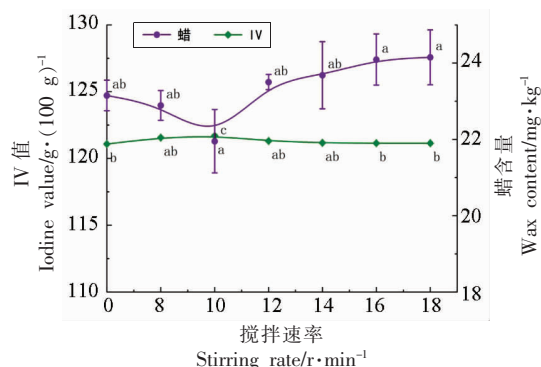
1.4 数据处理

数据整理采用 Origin 8.5 统计分析软件分析、作图, 利用 SPSS 软件对数据进行显著性分析, 每个试验重复 2 次。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 搅拌速率对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 结晶过程中搅拌有利于体系均匀降温, 消除局部过饱和度太大, 避免局部过早成核。由图 1 可知, 当搅拌速率由 0 r/min 增加到 18 r/min 时, 玉米油中蜡含量呈现先下降再上升趋势。随着搅拌速率的升高, 油脂碘值变化幅度较小。搅拌除使油脂均匀降温之外, 还可避免先析出的蜡晶在试管壁上的附着, 促使其与即将析出的蜡酯相碰撞,



注: 小写字母表示同种指标数值有显著性差异 ($P < 0.05$), 下同。

图 1 搅拌速率对碘值及蜡含量的影响

Fig.1 Effects of stirring rate on iodine value and wax content

减少晶簇的形成, 得到生长较为完整的晶体。当搅拌速率为零时, 与 10 r/min 最低值相比蜡含量较高。这是由于蜡酯结晶仅依靠布朗运动, 结晶耗时较长, 相同条件下蜡晶形成较少。随着搅拌速率的增加, 溶液中溶质分子碰撞几率随之上升, 介稳区变窄, 二次成核几率上升, 有利于团簇分子晶核的形成^[16]。此时传热效果及油脂流动性较好, 后析出的蜡晶可附着在先析出的蜡晶表面, 形成晶体较大、内部油脂含量较少的稳定型晶体。从而脱蜡效果较好, 得到的油脂中蜡含量较低。然而, 当搅拌

表 2 搅拌速率对脱蜡玉米油中植物甾醇含量的影响 (mg/100 g)

Table 2 Effects of stirring rate on phytosterol content in dewaxed corn oil (mg/100 g)

搅拌速率/ r·min ⁻¹	游离甾醇				酯态甾醇				总甾醇
	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾醇	总	菜油甾醇酯	豆甾醇酯	谷甾醇酯	总	
0	45.19 ± 0.56 ^d	22.18 ± 1.46 ^b	151.74 ± 0.48 ^b	219.11 ± 1.38 ^c	116.45 ± 0.83 ^a	63.20 ± 0.55 ^a	534.56 ± 0.27 ^a	714.20 ± 0.02 ^{ab}	933.30 ± 1.36 ^b
	8	46.51 ± 0.19 ^{bcd}	22.01 ± 0.01 ^b	154.90 ± 1.02 ^{ab}	223.42 ± 1.22 ^{bc}	115.88 ± 2.19 ^a	61.47 ± 0.77 ^a	534.56 ± 2.63 ^a	711.91 ± 1.21 ^{ab}
10		46.11 ± 0.30 ^{cd}	22.20 ± 0.04 ^b	157.39 ± 0.99 ^{ab}	225.70 ± 1.32 ^{abc}	119.18 ± 0.50 ^a	61.31 ± 0.92 ^a	537.34 ± 1.10 ^a	717.82 ± 2.51 ^a
	12	48.06 ± 1.13 ^b	23.40 ± 0.74 ^b	161.59 ± 4.72 ^a	233.05 ± 6.59 ^{ab}	118.01 ± 0.15 ^a	61.65 ± 0.22 ^a	537.88 ± 1.26 ^a	717.53 ± 1.34 ^a
14		47.39 ± 0.45 ^{bc}	22.45 ± 0.07 ^b	159.94 ± 0.44 ^a	229.78 ± 0.96 ^{ab}	118.18 ± 0.45 ^a	61.14 ± 1.61 ^a	535.32 ± 0.90 ^a	714.64 ± 2.96 ^{ab}
	16	48.14 ± 0.30 ^b	23.38 ± 0.86 ^b	160.83 ± 0.45 ^a	232.35 ± 1.61 ^{ab}	115.10 ± 2.09 ^{ab}	62.85 ± 1.15 ^a	528.58 ± 3.33 ^a	706.53 ± 4.26 ^b
18		51.10 ± 0.20 ^a	26.30 ± 0.10 ^a	157.72 ± 0.02 ^{ab}	235.11 ± 0.31 ^a	111.45 ± 0.64 ^b	63.51 ± 0.57 ^a	493.34 ± 5.84 ^b	668.29 ± 7.04 ^c

注: 同一列不同小写字母表示数值有显著性差异 ($P < 0.05$)。

速率继续增加时,高熔点与低熔点蜡晶碰撞机率降低,形成的蜡晶小且散,晶体之间包裹油脂较多^[7]。研究表明,当搅拌速率较高时,由于成核作用的增强会导致较小尺寸晶体的形成,引起蜡晶分离困难^[18]。最终导致蜡油分离效果较差,使玉米油中含蜡量增加。油脂碘值随搅拌速率变化幅度较小,这是由于脱色玉米油中固体脂肪含量较少,蜡酯脱除过程几乎无损。

在晶体形成过程中,搅拌速率可有效影响物相之间相互碰撞的几率及晶体的形态与结构。随着蜡酯的脱除,总甾醇含量均呈现先上升后下降趋势(表2)。相较于总甾醇和游离甾醇,脱蜡过程中酯态甾醇迁移率较高,如图2。研究表明常温下,约1.5%的植物甾醇可溶解于甘三酯中,超出部分的过量植物甾醇则以晶体的形式存在^[19]。当搅拌速率为10 r/min时,蜡含量最低。植物甾醇含量相较于最大值(搅拌速率12 r/min)相差7.06 mg/100 g,总甾醇迁移率与之相比较,约为25.00%。与脱色玉米油相比,当搅拌速率为12 r/min时,总甾醇含量降低约307.49 mg/100 g,迁移率为24.44%。这可能时由于10 r/min时,蜡酯晶体形态较为完整,为甾醇结晶提供晶核,促进了甾醇晶体的形成。当搅拌速率增加到12 r/min时,油脂中甾醇含量达到最高值,可能是由于此时搅拌速率较大,一定程度上会打碎甾醇晶体,晶体之间油脂含量较低,从而使油中甾醇得到保留。随着搅拌速率的持续增加,蜡酯晶体之间包裹油脂上升,未结晶析出的甾醇随蜡酯的脱除而损失。

2.1.2 降温速率对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 快速降温和慢速降温虽对晶体平均尺寸影响差异性较小,但对晶体尺寸分布与表面密度有显著性差异^[20]。由图3可知,当降温速率由0.9 r/min增加到2.7 r/min时,玉米油中蜡含量呈现上升趋势。碘值随降温速率增加约呈下降趋势,但其变化幅度较小,无显著性影响。0.9 °C/min时玉米油中蜡含量最低,仅19.05 mg/kg。这可能是由于缓慢降温过程中,结晶热力学主要控制晶体的生长。快速降温过程中结晶动力学则主要控制晶体的形成^[21]。降温速率的增加使玉米油的过冷度较高,蜡酯黏度及聚集度迅速提升,晶核形成所需驱动力较大,从而抑制蜡酯晶体的析出。降温速率较快也

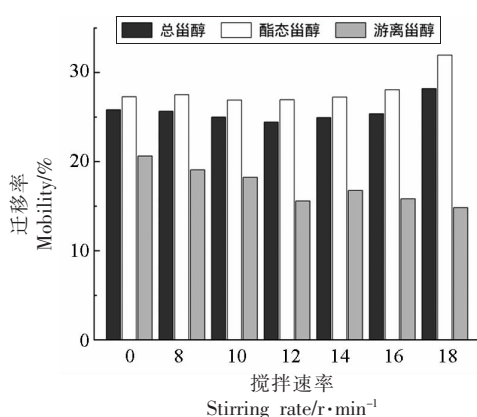


图2 搅拌速率对植物甾醇迁移率的影响

Fig.2 Effects of stirring rate on phytosterol mobility

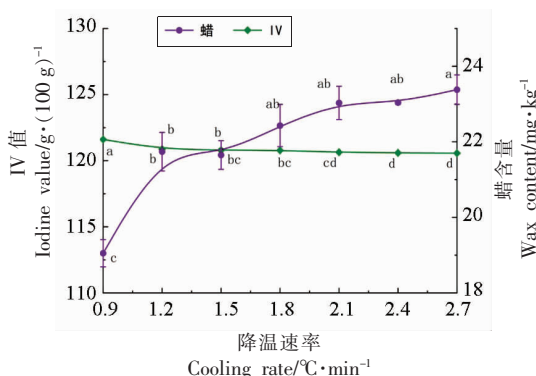


图3 降温速率对碘值及蜡含量的影响

Fig.3 Effects of cooling rate on iodine value and wax content

会导致晶体尺寸较为均一,固相与液相之间区分较为明显。然而,在缓慢降温过程中,固体与液体之间边界较为模糊。养晶一段时间之后其呈现不同的晶体结构^[18]。其它研究也取得了类似的结果^[22]。

由表3和图4可知,当降温速率由0.9 r/min增加到2.7 r/min时,酯态甾醇含量变化趋势与总甾醇相似,游离甾醇变化趋势则不明显。当降温速率较高时,植物甾醇在以甘油三酯为主的植物油或脂质中,会形成直径1~4 μm的针状晶体,质地较硬,形状尺寸较小且均一。当降温速率较低时,甾醇晶体之间包裹脂质含量较多,且晶型稳定性较差^[19]。在降温速率为1.2 °C/min时,脱蜡玉米油中甾醇含量达到最大值,总甾醇迁移率与0.9 °C/min相比降低约2个百分点。可能是由于0.9~1.2 °C/min蜡酯晶体生长较为完整,甾醇晶体形成量

表 3 降温速率对脱蜡玉米油中植物甾醇含量的影响

Table 3 Effects of cooling rate on phytosterol content in dewaxed corn oil

降温速率/ °C·min ⁻¹	游离甾醇				酯态甾醇				总甾醇
	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾醇	总	菜油甾醇酯	豆甾醇酯	谷甾醇酯	总	
0.9	49.35 ± 0.48 ^b	24.99 ± 0.10 ^a	172.02 ± 0.48 ^a	246.35 ± 1.05 ^a	119.34 ± 1.76 ^{ab}	61.95 ± 1.53 ^c	549.11 ± 5.02 ^b	730.39 ± 8.30 ^b	976.74 ± 9.35 ^b
	1.2	50.17 ± 0.23 ^{ab}	25.07 ± 0.39 ^a	172.97 ± 0.27 ^a	248.20 ± 0.11 ^a	123.83 ± 1.21 ^a	64.84 ± 0.40 ^{bc}	568.97 ± 0.87 ^a	757.64 ± 1.68 ^a
1.5		49.59 ± 0.55 ^{ab}	24.76 ± 0.24 ^a	171.79 ± 1.00 ^a	246.17 ± 1.79 ^a	124.32 ± 0.06 ^a	64.32 ± 0.22 ^{bc}	568.29 ± 4.70 ^{ab}	756.92 ± 4.97 ^a
	1.8	50.25 ± 0.11 ^{ab}	25.44 ± 0.23 ^a	174.12 ± 0.07 ^a	249.81 ± 0.27 ^a	123.53 ± 1.14 ^a	64.39 ± 0.16 ^{bc}	563.55 ± 2.44 ^{ab}	751.46 ± 3.41 ^a
2.1		50.93 ± 0.74 ^a	25.51 ± 0.43 ^a	174.42 ± 1.30 ^a	250.86 ± 2.47 ^a	125.58 ± 1.22 ^a	64.34 ± 0.13 ^{bc}	558.53 ± 10.31 ^{ab}	748.45 ± 9.22 ^{ab}
	2.4	50.90 ± 0.21 ^a	24.42 ± 0.27 ^a	174.56 ± 1.01 ^a	249.88 ± 1.49 ^a	123.89 ± 1.23 ^a	66.39 ± 1.39 ^b	554.73 ± 4.69 ^{ab}	745.00 ± 4.85 ^{ab}
2.7		50.06 ± 0.26 ^c	27.13 ± 0.19 ^a	161.13 ± 1.51 ^b	238.32 ± 1.95 ^b	118.63 ± 3.10 ^b	66.76 ± 3.32 ^a	523.46 ± 11.16 ^c	708.85 ± 17.58 ^c

注:不同小写字母表示同一列数值有显著性差异($P < 0.05$)。

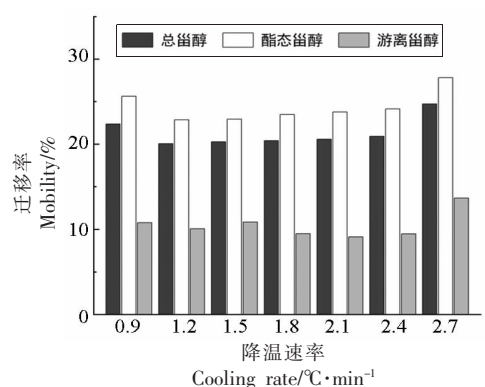


图 4 降温速率对植物甾醇迁移率的影响

Fig.4 Effects of cooling rate on plant sterol mobility

较少且尺寸较小,不利于甾醇晶体的形成。此时甾醇含量降低主要由油脂损失引起。Perlman 等^[19]研究表明缓慢降温过程中甾醇晶体尺寸较小且分布均匀,而快速降温过程中会生成尺寸较大的甾醇晶体,且晶体内部包含少量油脂,故而推测随着降温速率的增加,玉米油甾醇与蜡共结晶,甾醇晶体生长较好,蜡酯晶体间油脂包含量上升。此时甾醇含量的下降可能是甾醇结晶析出与油脂损失双重因素所导致。

2.1.3 养晶温度对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 众多研究表明,蜡晶形态受蜡的种类、油的

种类以及工艺条件的影响^[23-26]。由图 5 可知,随着养晶温度由 0 °C 增加至 12 °C 时,脱蜡玉米油中蜡含量呈现先下降后上升趋势。过饱和与过冷是晶体形成的两大驱动力,故而蜡晶形成过程中养晶温度需控制在凝固点以下,使其处于过饱和状态。当温度为 0 °C 时,油脂中蜡含量较高。这是由于过冷度太大,同时形成多种晶核,油脂黏度增大,蜡晶相碰撞机率降低,晶体移动困难妨碍其生长。此时,脱蜡玉米油得率较低且蜡含量较高是由于油脂黏度较高,蜡酯过滤效果较差。当养晶温度增加至 4 °C 时,油中蜡含量最低,这是由于适宜的温度

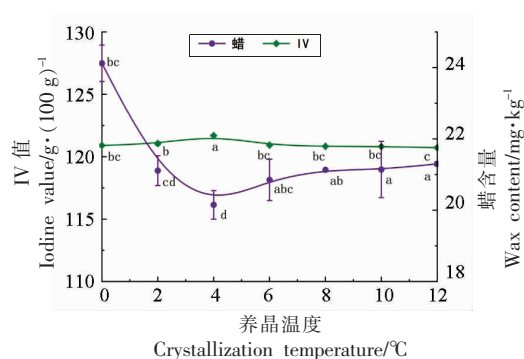


图 5 养晶温度对碘值及蜡含量的影响

Fig.5 Effects of crystallization temperature on iodine value and wax content

下,晶体结构紧密且形态较大,蜡油分离效果较好。随着养晶温度的持续上升,蜡含量呈现上升趋势。

可能由于养晶温度较高,蜡在油中溶解度较好,蜡晶未形成完全,因此不能很好的从油中分离。

表4 养晶温度对植物甾醇含量的影响

Table 4 Effects of crystallization temperature on phytosterol content

温度/℃	游离甾醇				酯态甾醇				总甾醇
	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾醇	总	菜油甾醇酯	豆甾醇酯	谷甾醇酯	总	
0	49.61 ± 0.69 ^a	26.12 ± 0.74 ^a	178.74 ± 1.62 ^b	254.46 ± 1.57 ^a	122.08 ± 1.77 ^{ab}	64.96 ± 2.86 ^{ab}	564.03 ± 2.73 ^a	751.06 ± 3.81 ^a	1 005.52 ± 5.38 ^a
	50.28 ± 0.97 ^a	26.73 ± 0.60 ^a	179.49 ± 0.46 ^b	256.49 ± 0.09 ^a	121.27 ± 0.85 ^{ab}	66.27 ± 0.45 ^{ab}	562.11 ± 5.22 ^a	749.64 ± 3.93 ^a	1 006.13 ± 3.84 ^a
2	49.87 ± 1.23 ^a	27.31 ± 2.20 ^a	178.97 ± 0.48 ^b	256.14 ± 0.50 ^a	123.27 ± 1.23 ^a	64.78 ± 1.17 ^{ab}	572.47 ± 5.22 ^a	760.51 ± 5.16 ^a	1 016.65 ± 5.66 ^a
	50.40 ± 0.19 ^a	25.43 ± 0.05 ^a	178.53 ± 0.83 ^b	254.35 ± 1.07 ^a	124.46 ± 1.49 ^a	65.43 ± 2.18 ^{ab}	577.84 ± 3.28 ^a	767.73 ± 3.97 ^a	1 022.08 ± 5.04 ^a
4	50.49 ± 0.28 ^a	25.92 ± 0.55 ^a	180.04 ± 2.34 ^b	256.44 ± 3.16 ^a	124.81 ± 0.58 ^a	63.84 ± 0.97 ^b	571.90 ± 8.55 ^a	760.54 ± 8.94 ^a	1 016.98 ± 5.78 ^a
	49.79 ± 0.45 ^a	25.30 ± 0.15 ^a	177.16 ± 0.44 ^b	252.25 ± 0.75 ^a	123.41 ± 0.58 ^a	64.56 ± 0.54 ^b	568.23 ± 2.34 ^a	756.19 ± 2.38 ^a	1 008.44 ± 3.13 ^a
6	49.32 ± 0.07 ^a	26.64 ± 0.14 ^a	157.62 ± 0.21 ^a	233.57 ± 0.00 ^b	119.23 ± 0.80 ^b	70.01 ± 0.28 ^a	522.82 ± 8.54 ^b	712.05 ± 9.61 ^b	945.63 ± 9.61 ^b
8									
10									
12									

注:不同小写字母表示同一列数值有显著性差异($P < 0.05$)。

与脱色玉米油中各种甾醇初始值相比,养晶温度的上升对游离甾醇的迁移影响较小(图6),迁移率最低仅7.09%,与酯态甾醇迁移率最低值相差14.73%。当养晶温度较低时,蜡酯的析出易包裹一定量的甾醇^[27]。在最佳脱蜡养晶温度4℃时,玉米油中总甾醇含量与最高值(养晶温度6℃时)相差5.43 mg/100 g,总甾醇迁移率约为19.19%,可能是由于4℃时,玉米油中甾醇与蜡溶解度较小,两者易于共结晶,而6℃时,总甾醇迁移率最低,约为18.76%,这可能因为与4℃相比甾醇晶体形成度较低且晶体之间包裹油脂较少。由表4可知,当养晶温度为12℃时,甾醇含量显著降低,可能是由于此时甾醇与蜡溶解度增加,蜡晶形成量少且小,甾醇晶体生长空间较大,促进了甾醇在脱蜡过程中的损失。

2.1.4 养晶时间对植物甾醇迁移规律及蜡含量的影响 养晶过程中,晶体结构与晶型对脱蜡效果影响极其显著^[28]。充足的养晶时间是得到较为稳定的 β' 型晶体的前提条件。由图7可知,当养晶时间由12 h增加至84 h时,蜡含量呈现逐渐下降

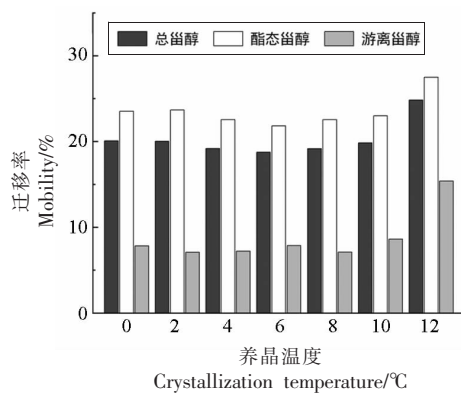


图6 养晶温度对植物甾醇迁移率的影响

Fig.6 Effects of crystallization temperature on phytosterol mobility

趋势。养晶时间对碘值几乎无影响。研究表明,当蜡含量低于1%时,可以形成稳定的晶体网络。虽然该晶体网络较为疏松但其会在油中的沉积,进而导致相分离^[29]。养晶时间为12 h时油脂中蜡含量相对较高,是由于此时养晶时间过短,高熔点的蜡形成的 α 型晶体稳定性较差,且无时间向稳定的 β' 和 β 晶体转变,低熔点的蜡也未未来得及析出。随着养晶时间的持续增加,蜡含量达到最低值

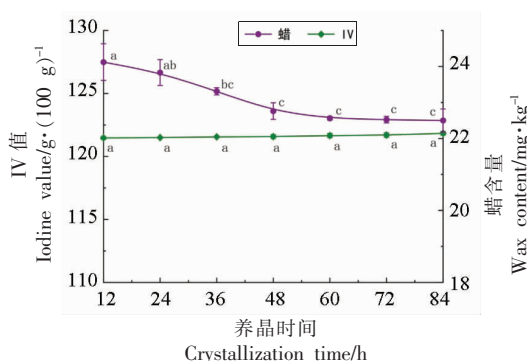


图 7 养晶时间对碘值及蜡含量的影响

Fig.7 Effects of crystallization time on iodine value and wax content

后基本持平。这是由于充足的养晶时间使蜡形成较为稳定的 β 和 β' 型晶体,蜡晶稳定性及过滤性较好。然而,随着养晶时间的延长,溶质分子自由度减小,晶体生长随之减缓并达到平衡,体系黏度增加,不利于固液相分离。因此养晶时间不宜过长。

由表 5 可知,酯态甾醇和总甾醇含量整体呈现先上升后下降趋势。养晶时间的增加对酯态甾醇及总甾醇迁移率影响较为相似,两者之间差值较小(图 8)。在最佳脱蜡养晶时间 60 h 时,玉米油中总植物甾醇与酯态甾醇含量均达到最高值,分别为 1 074.26 mg/100 g 和 825.83 mg/100 g。同时,

60 h 时总甾醇迁移率最低,仅 14.61%。与 12 h 相比降低约 11.62 个百分点,推测 12 h 蜡酯晶体尚未生长完整,此时初步成核的蜡晶作为晶种促进了甾醇晶体的生长,60 h 蜡酯晶体生长完好,可能一定程度上又抑制甾醇晶体的形成或打碎甾醇晶体,从而使甾醇在玉米油中得以保留。随着养晶时间的进一步增加,总甾醇含量又呈下降趋势,这可能是由于蜡与甾醇晶体生长到达一定的平衡点后,甾醇与蜡晶相互聚集,形成晶簇,原有晶核未进一步生长。晶簇之间包裹一定量的油脂,未析出的甾醇随蜡酯脱除而损失。

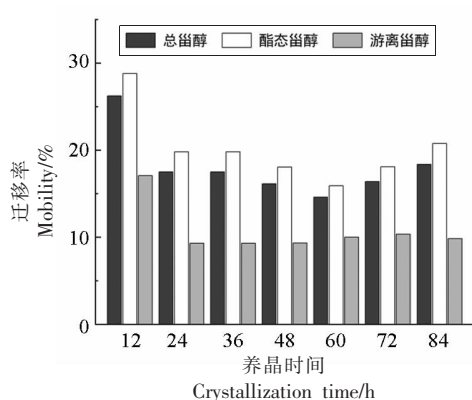


图 8 养晶时间对植物甾醇迁移率的影响

Fig.8 Effects of crystallization time on phytosterol mobility

表 5 养晶时间对植物甾醇含量的影响

Table 5 Effects of crystallization time on phytosterol content

时间/h	游离甾醇				酯态甾醇				总甾醇
	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾醇	总	菜油甾醇酯	豆甾醇酯	谷甾醇酯	总	
12	45.72 ± 0.72 ^b	23.03 ± 0.20 ^b	160.15 ± 1.63 ^b	228.89 ± 2.54 ^b	113.26 ± 0.45 ^d	59.93 ± 2.38 ^c	526.02 ± 6.28 ^d	699.20 ± 9.10 ^d	928.09 ± 11.64 ^d
	49.70 ± 0.57 ^a	25.32 ± 1.10 ^a	180.50 ± 8.81 ^a	255.52 ± 9.34 ^a	120.21 ± 0.37 ^c	66.83 ± 1.59 ^b	590.73 ± 7.70 ^c	777.77 ± 9.66 ^c	1 033.29 ± 0.32 ^{bc}
24	50.59 ± 0.84 ^a	24.47 ± 0.95 ^{ab}	175.29 ± 0.26 ^a	250.35 ± 0.16 ^a	121.10 ± 0.33 ^c	67.37 ± 0.94 ^b	599.02 ± 1.50 ^{bc}	787.48 ± 0.24 ^{bc}	1 037.83 ± 0.09 ^{bc}
	50.03 ± 0.66 ^a	25.17 ± 0.45 ^{ab}	175.06 ± 2.07 ^a	250.26 ± 3.19 ^a	124.45 ± 0.49 ^{ab}	69.76 ± 1.30 ^{ab}	610.54 ± 4.42 ^{ab}	804.74 ± 6.21 ^{ab}	1 055.00 ± 9.40 ^{ab}
36	49.80 ± 0.10 ^a	24.75 ± 0.49 ^{ab}	173.89 ± 0.86 ^a	248.44 ± 1.26 ^a	125.24 ± 0.67 ^a	72.48 ± 1.14 ^a	628.11 ± 4.66 ^a	825.83 ± 6.46 ^a	1 074.26 ± 7.72 ^a
	49.83 ± 0.14 ^a	24.73 ± 0.02 ^{ab}	172.89 ± 0.02 ^a	247.45 ± 0.10 ^a	122.06 ± 0.92 ^{bc}	71.43 ± 0.64 ^{ab}	610.95 ± 0.83 ^{ab}	804.43 ± 0.55 ^{ab}	1 051.88 ± 0.46 ^{ab}
48	50.02 ± 0.52 ^a	24.73 ± 0.16 ^{ab}	174.15 ± 0.44 ^a	248.89 ± 0.08 ^a	120.75 ± 1.30 ^c	69.38 ± 1.00 ^{ab}	587.92 ± 7.46 ^c	778.05 ± 7.16 ^c	1 026.94 ± 7.08 ^c

注:不同小写字母表示同一列数值有显著性差异(P<0.05)。

2.2 响应面实验

2.2.1 响应面实验设计及结果 为了进一步研究各个因素之间的交互作用,采用响应面对干法脱蜡中植物甾醇的保留工艺进行优化。由于单因素

实验中,搅拌速率为手动控制误差较大,故以养晶温度(A)、养晶时间(B)、降温速率(C)3个因素为自变量,甾醇及蜡含量为响应值,进行三因素三水平的响应面分析试验。

表6 响应面实验设计与结果

Table 6 Experimental design and results for response surface analysis

试验号	A	B	C	蜡(Y_1)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	游离甾醇(Y_2)/ $\text{mg}\cdot(100\text{g})^{-1}$	酯态甾醇(Y_3)/ $\text{mg}\cdot(100\text{g})^{-1}$	总甾醇(Y_4)/ $\text{mg}\cdot(100\text{g})^{-1}$
1	0	1	1	35.22	234.67	731.46	966.51
2	0	0	0	24.94	231.84	829.94	1 061.78
3	1	1	0	48.50	226.93	753.56	980.51
4	1	-1	0	62.42	230.86	804.37	1 035.22
5	-1	1	0	21.64	231.52	782.92	1 014.44
6	-1	0	-1	50.72	224.16	828.20	1 052.35
7	0	0	0	39.34	234.34	813.12	1 047.46
8	0	1	-1	18.94	233.25	783.20	1 016.46
9	0	0	0	28.12	231.40	838.02	1 069.41
10	-1	0	1	67.32	224.77	783.80	1 008.57
11	0	-1	-1	50.46	227.11	769.01	996.12
12	0	0	0	23.04	240.83	829.46	1 070.28
13	-1	-1	0	97.82	236.55	783.88	1 020.42
14	1	0	-1	22.76	231.48	797.39	1 028.87
15	0	-1	1	77.36	232.91	778.35	1 011.26
16	1	0	1	47.34	226.86	810.80	1 037.66
17	0	0	0	23.98	226.20	844.57	1 070.77

运用 Design-Expert 软件对表 6 试验数据进行多元回归方程拟合,此模型对游离甾醇(Y_2)含量影响不显著,得到的二次多项回归方程见式(3)~(5)。

$$Y_1 = 27.88 - 7.06A - 20.47B + 10.55C + 15.57AB + 2.00AC - 2.66BC + 15.63A^2 + 14.09B^2 + 3.53C^2 \quad (3)$$

$$Y_3 = 831.02 - 1.59A - 10.51B - 9.12C - 12.46AB + 14.45AC - 15.17BC - 5.20A^2 - 44.65B^2 - 20.78C^2 \quad (4)$$

$$Y_4 = 1063.94 - 1.69A - 10.64B - 8.72C - 12.18AB + 13.14AC - 16.27BC - 8.51A^2 - 42.78B^2 - 23.57C^2 \quad (5)$$

对回归方程进行方差分析如表 7 所示。由表可知,模型的决定系数 $R^2 \geq 0.9500$,失拟项均不显著,说明模型的显著性较为良好,与实际情况较为

吻合。工艺条件对蜡、总甾醇及酯态甾醇含量影响大小顺序均为:养晶时间>降温速率>养晶温度。二次项中仅养晶时间对总甾醇及酯态甾醇含量的曲面效应极显著($P < 0.01$),在交互作用中,仅 AB 对蜡含量表现为显著, AB 、 AC 、 BC 对总甾醇及酯态甾醇均表现为显著,说明养晶时间、养晶温度、降温速率与蜡、总甾醇、酯态甾醇之间不是简单的线性关系。综上所述,可以用该模型预测和分析脱蜡玉米油中蜡、酯态甾醇及总甾醇含量,预测模型具有实践指导意义。

2.2.2 响应面交互作用分析 各因素之间的交互作用对酯态甾醇含量的影响如图 9 的响应面三维图所示。响应面曲面坡度陡峭程度与两因素之间交互作用相关,坡度越陡峭说明两因素之间交互作用越明显^[30]。由图 9 可知,养晶时间、养晶温度及降温速率 3 因素之间的交互作用对酯态甾醇含

表 7 回归模型方差分析

Table 7 Analysis of variance of regression model

方差来源	自由度 ($Y_1/Y_3/Y_4$)	平方和 ($Y_1/Y_3/Y_4$)	均方 ($Y_1/Y_3/Y_4$)	F 值 ($Y_1/Y_3/Y_4$)	P 值 ($Y_1/Y_3/Y_4$)	显著性
模型	9/9/9	7 733.55/14 928.25/15 032.47	859.28/1 658.69/1 670.27	14.78/18.66/18.44	0.0009/0.0004/0.0004	***/***
A	1/1/1	398.75/20.10/22.85	398.75/20.10/22.85	6.86/0.23/0.25	0.0345/0.6489/0.6309	*/ /*
B	1/1/1	3 352.17/883.68/905.17	3 352.17/883.68/905.17	57.65/9.94/9.99	0.0001/0.0161/0.0159	**/***
C	1/1/1	889.58/665.99/608.94	889.58/665.99/608.94	15.30/7.49/6.72	0.0058/0.0290/0.0358	**/***
AB	1/1/1	969.08/621.26/593.65	969.08/621.26/593.65	16.67/6.99/6.55	0.0047/0.0332/0.0376	**/***
AC	1/1/1	15.95/835.47/690.90	15.92/835.47/690.90	0.27/9.40/7.63	0.6169/0.0182/0.0280	*/ /*
BC	1/1/1	28.20/921.12/1 059.11	28.20/921.12/1 059.11	0.48/10.36/11.69	0.5086/0.0147/0.0111	*/ /*
A ²	1/1/1	1 028.03/113.76/304.86	1 028.03/113.76/304.86	17.68/1.28/3.37	0.0040/0.2952/0.1092	*/ /*
B ²	1/1/1	835.37/8 392.34/7 707.06	835.37/8 392.34/7 707.06	14.37/94.41/85.08	0.0068/<0.0001/<0.0001	**/***
C ²	1/1/1	52.33/1 817.32/2 338.84	52.33/1 817.32/2 338.84	0.90/20.44/25.82	0.3744/0.0027/0.0014	*/ /*
回归	7/7/7	407.00/622.23/634.10	58.14/88.89/90.59			
失拟项	3/3/3	228.33/65.71/241.08	76.11/21.90/80.36	1.70/0.16/0.82	0.3031/0.9196/0.5476	
纯误差	4/4/4	178.67/556.53/393.02	44.67/139.13/98.26			
总回归	16/16/16	8 140.55/15 550.48/15 666.57				

注:*. 显著($P < 0.05$), **. 极显著($P < 0.01$), $R^2(Y_1)=0.9500$, $R^2(Y_3)=0.9600$, $R^2(Y_4)=0.9595$ 。

量影响较为显著。养晶时间-养晶温度交互作用中,养晶时间相较于养晶温度引起响应面较大幅度的变化。在脱蜡过程中,不同温度下,酯态甾醇含量均随着养晶时间的增加呈现先上升后下降趋势。然而,随着温度的增加,酯态甾醇含量变化达到一定值后趋于平缓。降温速率-养晶温度交互作用中,整体变化幅度较为平缓,酯态甾醇含量最大值在温度较低,降温速率较慢的工艺条件下。降温速率-养晶时间交互作用中,酯态甾醇含量与降温速率虽呈现正相关关系,但养晶时间过长或过短都不利于酯态甾醇的保留。

不同工艺条件交互作用对总甾醇含量的影响如图 10 所示。养晶时间-养晶温度的交互作用对总甾醇含量的影响结果表明,总甾醇含量随着养晶温度的增加而增加,而养晶时间则引起总甾醇含量先增加后下降的变化趋势。其中养晶时间在交互作用中影响较大。降温速率-养晶温度交互作用与图 9 中规律相似,同时降低养晶温度及降温速率有利于脱蜡玉米油中总甾醇的保留。降温速率-养晶时间交互作用引起的响应曲面变化幅度较大,表明两者交互作用对总甾醇含量影响较为显著。

时间-温度对脱蜡玉米油中蜡含量交互作用如图 11 所示。养晶时间越长蜡含量越低,这是由于充足的养晶时间有利于形成稳定的 β' 晶体,蜡酯脱除效果较好。养晶温度越低越有利于蜡含量的去除。温度越高,蜡溶解度越大约不利于晶体的形成,导致油脂中蜡含量较高。

2.2.3 最优工艺条件实验验证 为协同考虑各因素之间的交互作用对蜡、总甾醇及酯态甾醇含量的影响,进一步确定最优参数,根据 Design-Expert 软件运行结果,蜡、酯态甾醇、总甾醇在养晶时间、养晶温度、降温速率等因素共同影响下的最优脱蜡工艺为:养晶时间 61.85 h、养晶温度 3.53 °C、降温速率 1.38 °C/min。在此条件下,预测模型的蜡含量为 32.47 mg/kg,酯态甾醇含量为 833.98 mg/100 g,总甾醇含量为 1 064.55 mg/100 g。

结合实际工艺设置的可行性,根据模型预测结果,取养晶时间 62 h、养晶温度 3.5 °C、降温速率 1.4 °C/min 条件下进行 3 次重复试验,得平均蜡含量为 34.75 mg/kg,酯态甾醇含量为 842.52 mg/100 g,总甾醇含量为 1 110.61 mg/100 g,冷冻试验过程中油样澄清透明,无晶体或絮状物形成。与预测模型结果相近,说明基于响应面模型分析优化蜡、酯

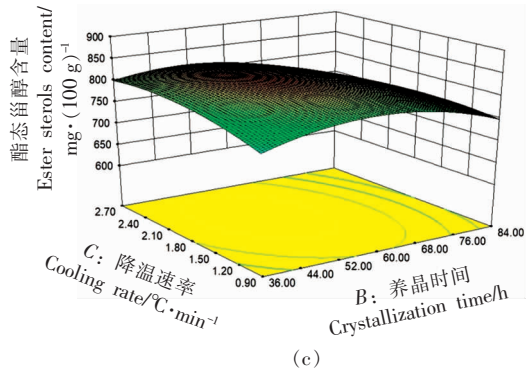
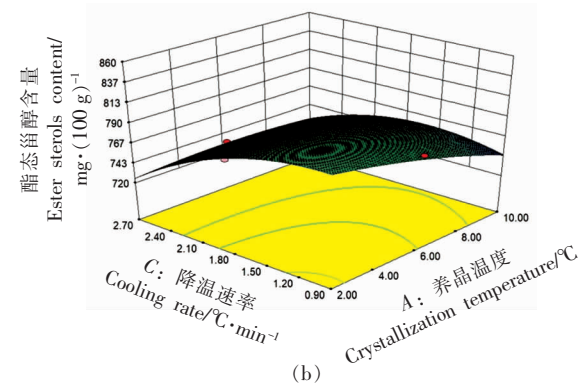
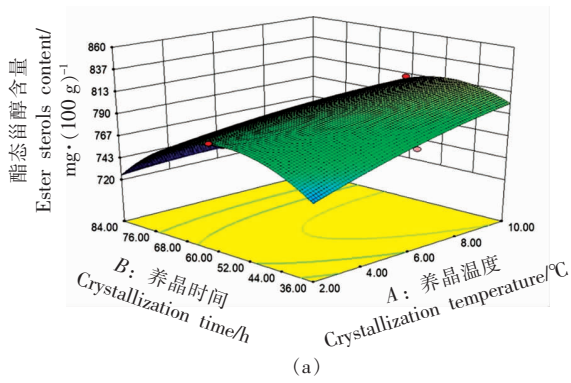


图 9 各因素交互作用对酯态甾醇含量影响的响应面图

Fig.9 Response surface diagram of the interaction of various factors on the content of ester sterols

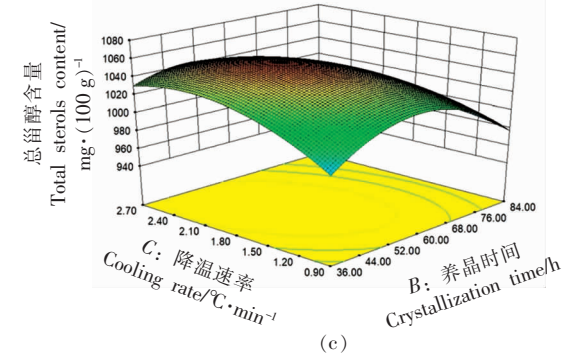
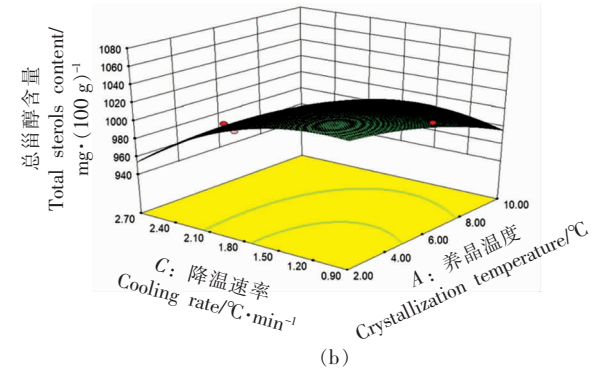
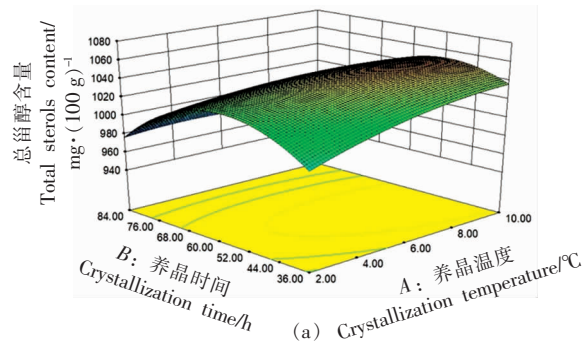


图 10 各因素交互作用对总甾醇含量影响的响应面图

Fig.10 Response surface diagram of the interaction of various factors on the content of total sterol

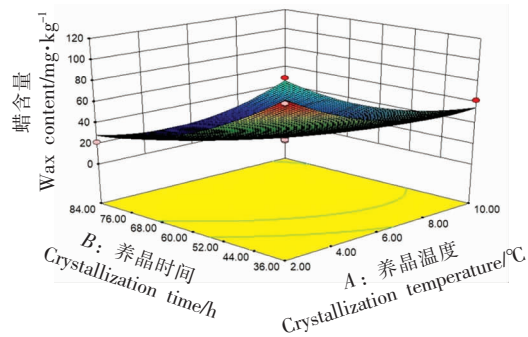


图 11 各因素交互作用对蜡含量影响的响应面图

Fig.11 Response surface diagram of the interaction of various factors on the content of wax

态甾醇及总甾醇的脱蜡工艺有效可行。

3 结论

本试验通过干法脱蜡制备脱蜡玉米油并对其蜡、游离甾醇、酯态甾醇及总甾醇含量进行测定。采用响应面优化分析建立甾醇与蜡二次多项式回归数学模型,结果表明养晶时间、降温速率及养晶温度对蜡、总甾醇、酯态甾醇影响均显著,而玉米油的碘值基本没有变化。优化后的脱蜡工艺可显著提升玉米油中植物甾醇的保留。脱蜡玉

米油中总甾醇迁移率为11.72%，含量仅降低147.46 mg/100 g。

目前多数企业采用干法生产工艺对米糠油、葵花籽油、玉米油等蜡含量较高的油脂进行蜡的脱除。虽然存在很多有关于脱蜡及其优化工艺的研究，但针对脱蜡工序过程植物甾醇的变化研究较少。故而本试验为生产富含植物甾醇的玉米油工艺生产提供了有效参考。此外，本试验仅对植物甾醇及蜡含量变化进行了初步探讨，后续可细分不同种植物甾醇，从而探究脱蜡过程中植物甾醇与蜡晶体形成过程中相互作用机制。

参 考 文 献

- [1] 罗晓岚, 朱文鑫. 不同阶段脱蜡对米糠油精炼效果的影响[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(6): 18-19.
LUO X L, ZHU W X. Effect of dewaxing during different phases on refining of rice bran oil[J]. Science and Technology of Cereals, 2010, 18(6): 18-19.
- [2] ITO T, TAMURA T, MATSUMOTO T. Sterol composition of 19 vegetable oils[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1973, 50(4): 122-125.
- [3] GYLLING H, PLAT J, TURLEY S, et al. Plant sterols and plant stanols in the management of dyslipidaemia and prevention of cardiovascular disease[J]. Atherosclerosis, 2015, 232(2): 346-360.
- [4] CHEN W P, YU C, HU P F, et al. Stigmasterol blocks cartilage degradation in rabbit model of osteoarthritis[J]. Acta Biochimica Polonica, 2012, 59(4): 537-541.
- [5] LIU R, HAO D, XU W, et al. β -Sitosterol modulates macrophage polarization and attenuates rheumatoid inflammation in mice[J]. Pharmaceutical Biology, 2019, 57(1): 161-168.
- [6] FLORENCE B, ELS D S, RONALD P M, et al. Dietary plant stanol ester consumption improves immune function in asthma patients: Results of a randomized, double-blind clinical trial [J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2016, 103(2): 444-453.
- [7] O'CALLAGHAN Y, KENNY O, O'CONNELL N M, et al. Synthesis and assessment of the relative toxicity of the oxidised derivatives of campesterol and dihydrobrassicasterol in U937 and HepG2 cells [J]. Biochimie, 2013, 95(3): 496-503.
- [8] FUKUOKA D, OKAHARA F, HASHIZUME K, et al. Triterpene alcohols and sterols from rice bran lower postprandial glucose-dependent insulinotropic polypeptide release and prevent diet-induced obesity in mice [J]. Journal of Applied Physiology, 2014, 117(11): 1337-1348.
- [9] 张晓凤, 杨永晶, 薛延团, 等. 沙棘甾醇对大鼠急性乙醇型胃黏膜损伤的保护作用研究[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(11): 125-131.
ZHANG X F, YANG Y J, XUE Y T, et al. Effect of the protective of seabuckthorn sterol on acute alcoholic gastric mucosal injury in rats [J]. China Food Additives, 2019, 30(11): 125-131.
- [10] 郑淑敏. 玉米油精炼过程中游离甾醇和甾醇酯含量变化研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
ZHENG S M. Study on the changes of free sterols and esterified sterols in corn oil during refining processes [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016.
- [11] BROUGHTON R, RUÍZ-LOPEZ N, HASSALL K L, et al. New insights in the composition of wax and sterol esters in common and mutant sunflower oils revealed by ESI-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2018, 269: 70-79.
- [12] REITER B, LECHNER M, LORBEER E, et al. Isolation and characterization of wax esters in fennel and caraway seed oils by SPE-GC [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1999, 22(9): 514-520.
- [13] REITER B, LORBEER E. Analysis of the wax ester fraction of olive oil and sunflower oil by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2001, 78(9): 881-888.
- [14] ESCHE R, BARNSTEINER A, SCHOLZ B, et al. Simultaneous analysis of free phytosterols/phytostanols and intact phytosteryl/phytostanyl fatty acid and phenolic acid esters in cereals [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(21): 5330-5339.
- [15] 马传国. 油脂深加工与制品[M]. 北京: 中国商业出版社, 2002.
MA C G. Deep processing of oils and fats and products [M]. Beijing: China Commercial Publishing House, 2002.

- [16] KUBOTA N. A new interpretation of metastable zone widths measured for unseeded solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(3): 629–634.
- [17] 李疆, 杨艳彬, 李开雄. 葵花籽油脱蜡生产实践[J]. *中国油脂*, 2008, 33(5): 70–71.
- LI J, YANG Y B, LI K X. Practice of sunflower seed oil dewaxing[J]. *China Oils and Fats*, 2008, 33(5): 70–71.
- [18] HERRERA M L, HARTEL R W. Effect of processing conditions on physical properties of a milk fat model system: Microstructure [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2012, 77 (11): 1197–1205.
- [19] PERLMAN D, HAYES K, PRONCZUK A. Prepared foods containing triglyceride–recrystallized non–esterified phytosterols: US 6638547[P]. 2003–10–28[2022–02–26].
- [20] HERRERA M L, HARTEL R W. Effect of processing conditions on crystallization kinetics of a milk fat model system [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2000, 77(11): 1177–1188.
- [21] 曹如变. TKX–50 球形化结晶工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
- CAO R B. Study on spheroidization crystallization process of TKX–50[D]. Taiyuan: North University of China, 2021.
- [22] LAM R, QUARONI L, PEDERSON T, et al. A molecular insight into the nature of crystallographic mismatches in self–assembled fibrillar networks under non–isothermal crystallization conditions[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(2): 404–408.
- [23] MARTINI S, AÑÓN M C. Crystallization of sunflower oil waxes [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2003, 80(6): 525–532.
- [24] DASSANAYAKE L S K, KODALI D R, UENO S, et al. Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2009, 86(12): 1163.
- [25] BLAKE A I, MARANGONI A G. Plant wax crystals display platelet–like morphology [J]. *Food Structure*, 2015, 3: 30–34.
- [26] DOAN C D, WALLE D V D, DEWETTINCK K, et al. Evaluating the oil–gelling properties of natural waxes in rice bran oil: Rheological, thermal, and microstructural study[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2015, 92(6): 801–811.
- [27] 吕双双. 玉米胚芽油脱臭馏出物中甾醇和VE的提取及甾醇性能研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015.
- LÜ S S. Extraction of phytosterol and VE from corn germ oil deodorizer distillate and the function of the phytosterol [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015.
- [28] 张剑. 冷榨脱蜡工艺因素分析及生产方案[J]. *辽宁化工*, 2008, 37(9): 4.
- ZHANG J. Analysis of cold pressing dewaxing process factors and production programme [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2008, 37(9): 4.
- [29] HWANG H S, SINGH M, BAKOTA E L, et al. Margarine from organogels of plant wax and soybean oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2013, 90(11): 1705–1712.
- [30] GHAEDI A M, GHAEDI M, VAFAEI A, et al. Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 206: 195–206.

Migration of Phytosterols during Dewaxing of Corn Oil

Jing Lulu¹, Ma Chuanguo^{1*}, Yan Yapeng¹, Liu Zhijun²

¹College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001

²Tangshan Runze Cereals Oil & Food Co. Ltd., Tangshan 064000, Hebei)

Abstract Corn oil is one of the most phytosterol rich vegetable oils. Containing a certain amount of wax, which affects the sensory and transparency of edible corn oil. In this study, the wax ester of bleached corn oil was removed by dry method, the influence of dewaxing process on wax content, phytosterol content and mobility were also investigated. And on the basis of single factor test, the preparation process of dewaxed corn oil was optimized by response surface analysis.

The response surface methodology results showed that optimal solution was as follow: 62 h crystallization time, 3.5 °C crystallization temperature, 1.4 °C/min cooling rate. Under these conditions, the content of wax, ester sterol and total sterol in corn oil were 34.75 mg/kg, 842.52 mg/100 g and 1 110.61 mg/100 g, respectively. It provides a theoretical reference for producing edible corn oil rich in phytosterols in the dewaxing process.

Keywords corn oil; dry dewaxing; phytosterol; response surface