

“米糠：一种潜在的食用资源” 特约专栏文章之五

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.05.005

周帅, 孙悦, 王勇, 等. 稻米油的结晶熔融行为研究[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(5): 43-48.

ZHOU S, SUN Y, WANG Y, et al. Research on crystallization and melting behaviors of rice bran oil[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(5): 43-48.

# 稻米油的结晶熔融行为研究

周 帅, 孙 悦, 王 勇, 姜元荣

(丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

**摘 要:** 研究稻米油的等温及非等温结晶熔融行为, 并分析稻米油冷冻析出物的组成。结果表明: 等温剪切流变是表征稻米油冷冻性能的有效手段。随着降温速率的增加, 稻米油的结晶起始温度逐渐降低, 熔融焓呈现逐渐降低后趋于稳定的趋势。稻米油在 4 °C 条件下储存 90 d 后出现的冷冻析出物的晶型主要为  $\beta$  型, 由较高熔点和较高结晶温度的甘油三酯组成, 其熔融峰值温度为 21.5 °C, 两个结晶峰值温度分别为 5.6、43.9 °C。相对于稻米油原料, 稻米油冷冻析出物的脂肪酸组成中饱和脂肪酸 C16:0 的相对含量较多, 不饱和脂肪酸 C18:1 和 C18:2 的相对含量较少。

**关键词:** 稻米油; 结晶; 熔融; 晶型; 冷冻性能

中图分类号: TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2021)05-0043-06

网络首发时间: 2021-08-25 10:00:43

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20210824.1447.016.html>

## Research on Crystallization and Melting Behaviors of Rice Bran Oil

ZHOU Shuai, SUN Yue, WANG Yong, JIANG Yuan-rong

(Wilmar (Shanghai) Biotechnology Research & Development Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

**Abstract:** In this paper, the isothermal and non-isothermal crystallization and melting behaviors of rice bran oil (RBO) are studied, and the composition of the precipitates under cold temperatures from RBO is analyzed. The results show that the isothermal shear rheology is an effective method to characterize the cold performance of RBO. With the increasing of the cooling rate, the onset crystallization temperature of RBO gradually decreases, and the melting enthalpy gradually decreases before it finally becomes stable. The crystal form of the precipitates from RBO after stored at 4 °C for 90 days is mainly  $\beta$  form, and its melting peak temperature is at 21.5 °C. The two crystallization peak temperatures are 5.6 °C and -43.9 °C, respectively. Compared with virgin RBO, the relative content of palmitic acid in the precipitates increases significantly, and the relative content of oleic and linoleic acids decreases obviously.

**Key words:** rice bran oil; crystallization; melting; crystal form; cold performance

收稿日期: 2021-07-08

基金项目: 上海市科技创新行动计划启明星项目 (21QB1400200)

Supported by: Shanghai Rising-Star Program (No.21QB1400200)

作者简介: 周帅, 女, 1986 年出生, 博士, 高级工程师, 研究方向为油脂加工工艺。E-mail: zhoushuai3@cn.wilmar-intl.com.

随着经济发展和生活水平的提高, 人们对健康高品质食用油的消费需求不断增加, 但食用植物油(如大豆油、花生油及稻米油等)低温下易凝固的问题严重制约了其低温储存与运输并降低终端客户的认可度, 因此了解植物油的结晶过程对于国民品质化消费升级和身体健康至关重要。

稻米油属于米糠深加工产品, 其脂肪酸组成较为合理, 最为接近人类的膳食推荐标准, 且含有丰富的维生素 E、角鲨烯、植物甾醇和谷维素等成分, 长期食用对预防心血管疾病、提高人体免疫力、调节血糖等方面均有明显作用<sup>[1]</sup>, 是国际上公认天然绿色的健康油脂<sup>[2-5]</sup>。

近几年中国稻米油产量持续走高, 2018 年产量约为 50 万 t, 2020 年已突破 70 万 t。稻米油是典型的在低温下易结晶的植物油<sup>[6-7]</sup>, 随着消费者对稻米油产品质量的要求越来越高, 迫使稻米油的结晶行为研究越来越受重视。

本文研究了稻米油的等温和非等温结晶熔融行为, 并对稻米油冷冻析出物进行了详细分析, 以期提升稻米油产品的冷冻性能和扩展稻米油产品的应用领域奠定理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

精炼稻米油: 益海嘉里金龙鱼粮油食品股份有限公司。

### 1.2 仪器与设备

PLM, E400 偏光显微镜: 日本尼康公司; MCR101 旋转流变仪: 安东帕(上海)商贸有限公司; DSC, Q2000 差示扫描量热仪: 美国 TA 仪器公司; XRD, X'Pert PRO X 射线衍射仪: 荷兰帕纳科公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 冷冻试验

采用 GB/T35877—2018《粮油检验 动植物油脂冷冻试验》标准对样品进行冷冻性能测试。取样品 200~300 mL 加热至 130 °C, 并趁热过滤, 消除水分并破坏残存晶核, 将样品倒入油样瓶密封后, 室温冷却至 25 °C。之后将样品瓶放入 0 °C 的冰水浴中, 开始计时, 观察样品澄清度随冷冻时间的变化。

#### 1.3.2 结晶形貌观察

采用带有加热和制冷台的偏光显微镜观察稻米油样品的等温结晶形貌。将样品快速升温至 80 °C, 停留 5 min 消除热历史及残存晶体, 然后快速降温至 0 °C 并等温停留, 同时拍照记录晶体形貌随时间的变化。

#### 1.3.3 流变性能测试

采用旋转流变仪测试样品的等温流变性能, 选用平行板模式, 平行板直径 50 mm, 平行板上、下间距 1 mm, 剪切速率为 20 s<sup>-1</sup>。将样品快速升温至 80 °C, 停留 5 min 消除热历史及残存晶体, 然后分别快速降温至 20、10 和 0 °C, 停留 6 h, 观测样品动态粘度随时间的变化规律。

#### 1.3.4 结晶熔融行为测试

采用差示扫描量热仪测试样品的非等温结晶熔融行为。稻米油非等温结晶熔融行为: 称取 6 mg 左右样品, 将其快速加热至 80 °C, 停留 5 min 消除热历史及残存晶体, 然后分别以 0.5、1、1.5、2.5、5 和 10 °C/min 的降温速率降温至 -60 °C, 停留 5 min, 再以 10 °C/min 的升温速率升至 80 °C。稻米油冷冻析出物的熔融结晶行为: 称取 6 mg 左右样品, 以 10 °C/min 的升温速率将其从 10 °C 加热至 80 °C, 停留 5 min 消除热历史及残存晶体, 然后以 10 °C/min 的降温速率降温至 -60 °C。

#### 1.3.5 脂肪酸组成

采用 GB5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》标准测试。称取约 8 mg 样品, 于 50 mL 离心管中, 加入氢氧化钾-乙醇溶液皂化。皂化后的下层水相加入 1 mL 浓度为 1.296 mg/mL 的十七烷酸作为标液, 酸化后用正己烷提取, 并用三氟化硼-甲醇衍生化, 采用气相色谱分析。

#### 1.3.6 晶型测定

采用 X 射线衍射仪测试稻米油冷冻析出物的晶型。使用带有 Ni 滤光镜的 Cu-K $\alpha$  放射源 ( $k=1.540\ 56\ \text{\AA}$ )。2 $\theta$  角扫描速率 0.13 °/min, 步长 0.02°, 范围 12°~30°。

## 1.4 数据分析

运用 Origin8.0 软件对实验数据进行图形绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 稻米油等温结晶行为

目前, 表征植物油冷冻性能常用方法是 0 °C 冷冻试验, 即将样品放置在 0 °C 水浴锅中观察样品透明性随时间的变化, 出现浑浊时所需要的时间即为冷冻时间。稻米油在 0 °C 冷冻试验的结果见图 1, 稻米油在 0.5 h 左右开始发朦, 1.5 h 后稻米油基本不透明。

稻米油在冷冻试验中的发朦现象实质是稻米油的结晶过程, 稻米油是多种甘油三酯的混合物, 低温时部分高熔点的甘油三酯结晶析出, 其晶体的存在影响了透光性能。为了更直观的观察稻米

油的等温结晶过程, 采用带有冷热台的 PLM 观察了稻米油的等温结晶形貌。由于冷冻试验的测试在 0 °C 完成, 为了与冷冻试验条件保持一致, PLM 观察的等温结晶温度设定为 0 °C, 如图 2 所示。稻米油在 34 min 时开始出现大量晶体, 35 min 时晶体数目进一步增多, 当结晶时间为 50 min 时, 晶体仍然持续增多, 直至 1 h 晶体几乎充满整个屏幕。这与冷冻实验结果一致, 表明稻米油的冷冻时间只有 0.5 h 左右。

稻米油在 20、10 和 0 °C 的等温剪切流变曲线见图 3。当测试温度为 20 和 10 °C 时, 稻米油在 6 h 内动态粘度保持不变, 且在 10 °C 的动态粘度大于在 20 °C 的动态粘度, 表明稻米油在 20 和

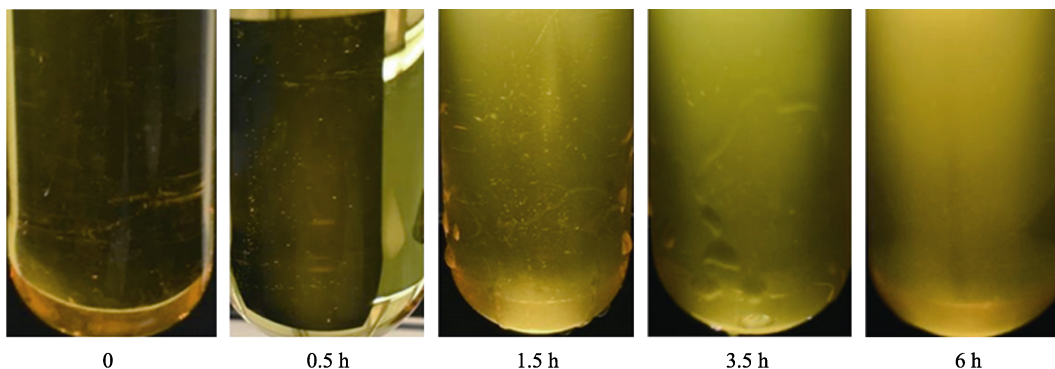


图 1 稻米油 0 °C 冷冻试验  
Fig.1 Cold test of rice bran oil at 0 °C

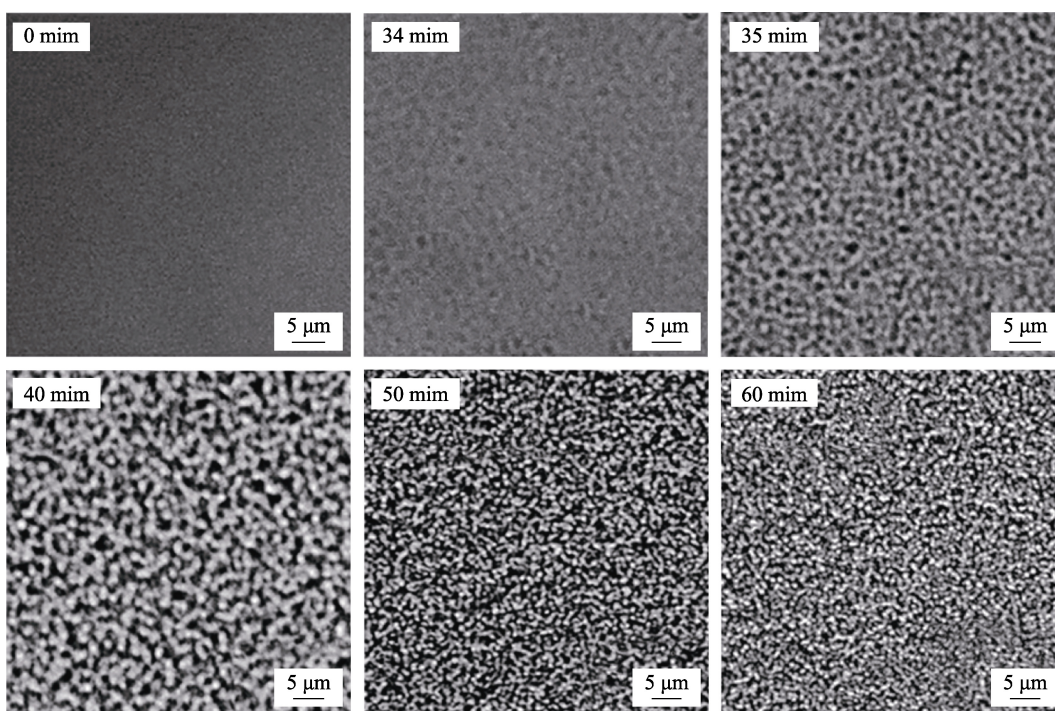


图 2 稻米油在 0 °C 的 PLM 等温结晶形貌  
Fig.2 The PLM isothermal crystallization morphologies of rice bran oil at 0 °C

10 °C 剪切 6 h 的条件下不发生结晶, 且在高温下稻米油的分子热运动快, 使其动态粘度较低。当继续降低测试温度为 0 °C, 在 6 h 测试时间内, 稻米油的动态粘度比 10 °C 时的动态粘度更高, 且在 0.5 h 前动态粘度不变, 而超过 0.5 h 动态粘度呈现逐渐增大的趋势。对比 0 °C 冷冻试验和 PLM 结晶形貌可知, 0 °C 条件下, 在 0.5 h 前稻米油还没有开始结晶, 因此稻米油动态粘度基本无变化, 当超过 0.5 h, 稻米油开始结晶, 并且随着时间的增长, 晶体数目逐渐增多, 因此稻米油动态粘度逐渐增大。这一研究结果表明流变是表征稻米油冷冻性能的另一有效手段。

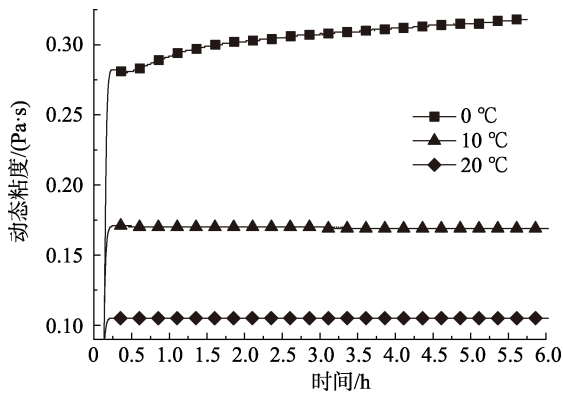


图 3 稻米油在 20、10 和 0 °C 的等温剪切流变曲线  
Fig.3 Isothermal shear rheological curves of rice bran oil at 20 °C, 10 °C and 0 °C

## 2.2 稻米油非等温结晶熔融行为

稻米油在不同降温速率下的 DSC 结晶曲线 (a) 和结晶初始温度 ( $T_{onset}$ ) 随降温速率变化曲线 (b) 见图 4。结晶曲线随降温速率的升高有较大幅度变化, 随着降温速率的增加, 稻米油的结晶曲线趋于不完整, 在测试范围内不能结晶完全, 这是由于稻米油的甘油三酯组成复杂, 结晶温度范围较宽; 随着降温速率从 0.5 °C/min 逐渐增加到 10 °C/min, 结晶的起始温度逐渐降低, 这说明冷却速率越大, 越不利于甘油三酯分子链的折叠重排, 因此冷却速率越大, 甘油三酯结晶所需要的过冷度越大。

稻米油在不同降温速率下结晶后的 DSC 熔融曲线 (a) 和熔融焓 ( $\Delta H_m$ ) 随降温速率的变化曲线 (b) 如图 5 所示。由图 5a 可知, 随着稻米油结晶的降温速率加快, 在 -30 °C 左右的熔融峰逐渐减小, 表明稻米油中低熔点的晶体含量逐渐减

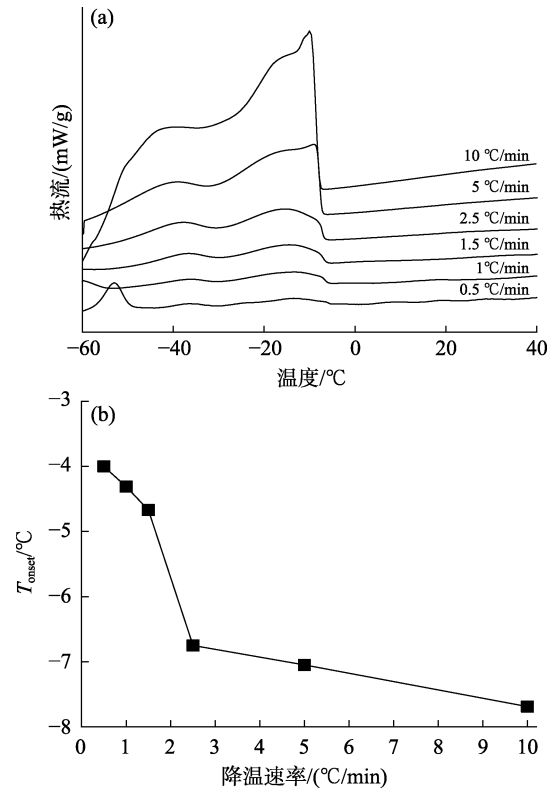


图 4 稻米油在不同降温速率下的 DSC 结晶曲线 (a) 和  $T_{onset}$  随降温速率的变化曲线 (b)

Fig.4 DSC crystallization curves of rice bran oil at different cooling rates (a) and  $T_{onset}$  vs. cooling rates (b)

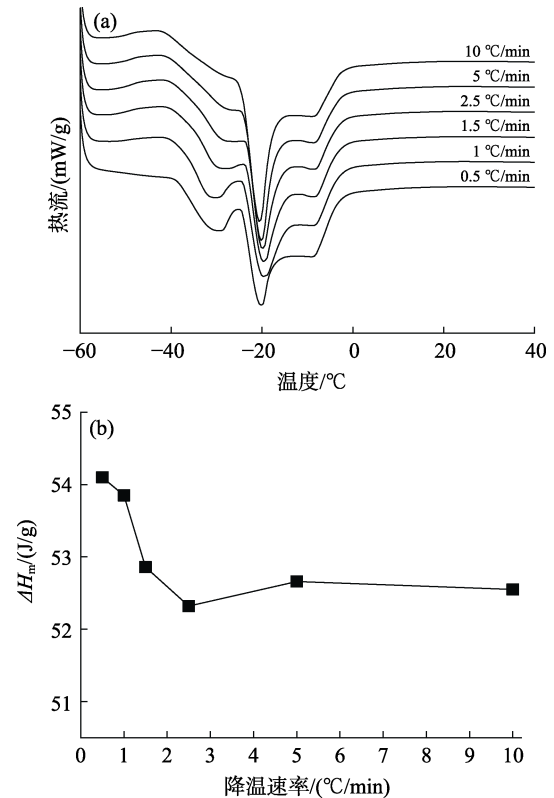


图 5 稻米油在不同降温速率下结晶后的 DSC 熔融曲线 (a) 和  $\Delta H_m$  随降温速率的变化曲线 (b)

Fig.5 DSC melting curves of rice bran oil crystallized at different cooling rates (a) and  $\Delta H_m$  vs. cooling rates (b)



少,这可能是由于稻米油结晶温度范围较宽,随着降温速率的增加,稻米油中低熔点的甘油三酯结晶趋于不完整。

为了更加直观地分析稻米油在不同降温速率下结晶后的熔融情况,对熔融焓进行了分析。由图 5b 可知,稻米油的熔融焓随降温速率的增快呈现逐渐降低后趋于稳定的趋势。这一结果表明稻米油的物理性质受环境影响很大,当稻米油结晶的降温速率较慢时,稻米油结晶  $T_{\text{onset}}$  较高(图 4b),经过较长时间结晶后  $\Delta H_m$  较高,熔融相对困难;当稻米油结晶的降温速率较快时,稻米油结晶  $T_{\text{onset}}$  较低(图 4b),但结晶后  $\Delta H_m$  较低,熔融相对比较容易。

### 2.3 稻米油冷冻析出物分析

为了对稻米油在冷冻条件下结晶析出物进行分析,将稻米油在 4 °C 条件下储存 90 d。稻米油在 4 °C 条件下储藏 90 d(a)及常温 25 °C 化冻 8 h (b) 的照片见图 6。将冷冻析出物过滤分离后,分别对析出物的脂肪酸组成、晶型,以及结晶熔融行为进行了考察。

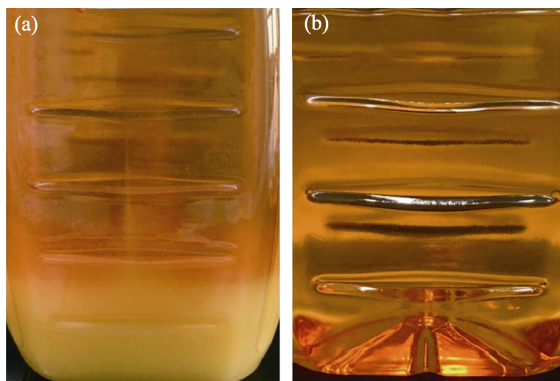


图 6 稻米油在 4 °C 条件下储藏 90 d (a) 及常温 25 °C 化冻 8 h (b) 的照片

Fig.6 Pictures of rice bran oil stored at 4 °C for 90 d (a) and melting at 25 °C for 8 h (b)

稻米油及其在 4 °C 冷库储藏 90 d 后冷冻析出物的脂肪酸组成见表 1。相对于稻米油原料,析出物中 C16:0 的含量明显增多,从原料的 16.11% 增加到 37.89%; C18:1 和 C18:2 的含量相对减少,分别从原料的 37.46% 和 37.51% 降低到 25.29% 和 29.92%,其他脂肪酸的相对含量变化不大。相对于稻米油原料,稻米油冷冻析出物脂肪酸中饱和脂肪酸增加,不饱和脂肪酸减少,这是因为饱和

脂肪酸组成的甘油三酯的熔点相对较高,在 4 °C 冷库储藏过程中更容易结晶析出。

表 1 稻米油及其 4 °C 冷冻析出物脂肪酸组成

Table 1 Fatty acids composition of virgin rice bran oil and its frozen precipitates at 4 °C

脂肪酸	相对含量	
	稻米油	析出物
C14:0	0.19	0.14
C16:0	16.11	37.89
C16:1	0.11	0.071
C18:0	1.61	1.33
C18:1	37.46	25.29
C18:2	37.51	29.92
C18:3	0.95	0.61
C20:0	0.52	0.36
C20:1	4.99	3.93
C22:0	0.19	0.14
C24:0	0.31	0.25

油脂主要有 3 种晶型:  $\alpha$ 、 $\beta'$  和  $\beta$  型,三者熔点及稳定性由低到高分别为  $\alpha < \beta' < \beta$ 。XRD 短间距反映脂肪的同质多晶型,4.15 Å 附近的强衍射峰对应  $\alpha$  晶型; 3.8 Å 和 4.2 Å 附近的强衍射峰对应  $\beta'$  晶型; 4.6 Å 附近的强衍射峰对应  $\beta$  晶型。采用 XRD 短间距的方法考察了稻米油冷冻析出物的同质多晶现象,如图 7 所示。结果显示,稻米油冷冻析出物在 4.63 Å 处有较强的衍射峰出现,而在 4.2 Å 和 4.15 Å 处并没有衍射峰出现,由此可知在 4 °C 冷库储藏 90 d,稻米油的冷冻析出物主要为稳定的  $\beta$  晶型。

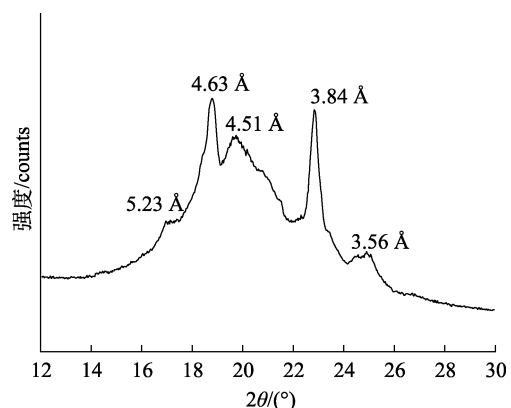


图 7 稻米油在 4 °C 冷冻析出物的 XRD 短间距曲线  
Fig.7 XRD short spacing curve of the precipitates from rice bran oil at 4 °C

进一步采用 DSC 测试了稻米油在 4 °C 冷冻析出物的结晶熔融行为,如图 8 所示。从图 8a 可

知, 稻米油析出物的熔融峰值温度为 21.5 °C, 这一结果与图 6b 结果一致, 稻米油析出物在 25 °C 室温放置 8 h 基本全部融化。从图 8b 可知, 稻米油冷冻析出物有两个结晶峰值温度, 分别为 5.6 °C 和 -43.9 °C。对比图 4 和图 8b 可知, 稻米油原料在 10 °C/min 的降温速率下结晶初始温度在 -7.7 °C, 而稻米油在 4 °C 冷冻析出物的初始结晶温度在 6.5 °C 左右, 再次表明稻米油冷冻析出物是具有较高熔点和较高结晶温度的甘油三酯。

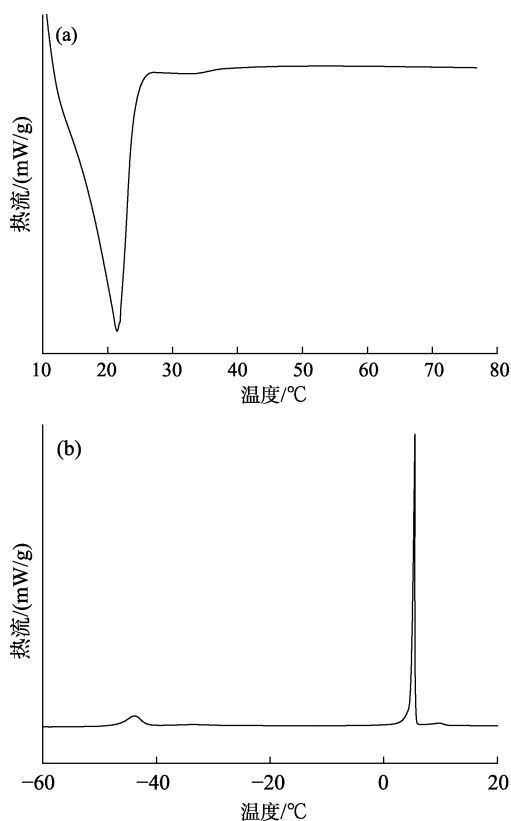


图 8 稻米油在 4 °C 冷冻析出物的 DSC 熔融曲线 (a) 和结晶曲线 (b)

Fig.8 DSC melting curve (a) and crystallization curve (b) of the precipitates from rice bran oil at 4 °C

### 3 结论

本文研究了稻米油的结晶熔融行为及其在 4 °C 条件下冷冻析出物的组成。等温结晶行为研究表明, 稻米油在冷冻试验中的发朦现象实质是稻米油的结晶过程, 稻米油是多种甘油三酯的混

合物, 低温时一些高熔点的甘油三酯结晶析出, 晶体的存在影响了稻米油的透光性能。非等温结晶熔融行为研究表明, 随着降温速率从 0.5 °C/min 逐渐增加到 10 °C/min, 稻米油的结晶起始温度逐渐降低, 熔融焓呈现逐渐降低后趋于稳定的趋势。稻米油在 4 °C 条件下储存 90 d 后出现冷冻析出物的晶型主要为  $\beta$  晶型, 由较高熔点和较高结晶温度的甘油三酯组成, 其熔融峰值温度为 21.5 °C, 两个结晶峰值温度分别为 5.6 °C 和 -43.9 °C。相对于稻米油原料, 稻米油冷冻析出物的脂肪酸组成中饱和脂肪酸 C16:0 的相对含量明显增多, 不饱和脂肪酸 C18:1 和 C18:2 的相对含量明显减少。

### 参考文献:

- [1] LIANG Y, GAO Y, LIN Q, et al. A review of the research progress on the bioactive ingredients and physiological activities of rice bran oil[J]. *European Food Research & Technology*, 2014, 238(2): 169-176.
- [2] PAL Y P, PRATAP A P. Rice bran oil: A versatile source for edible and industrial applications[J]. *Journal of Oleo Science*, 2017, 66(6): 551-556.
- [3] YANG M, YANG Y, NIE S, et al. Analysis and formation of trans fatty acids in corn oil during the heating process[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2011, 89(5): 859-867.
- [4] SHARMA R D, RUKMINI C. Rice bran oil and hypocholesterolemia in rats[J]. *Lipids*, 1986, 21(11): 715-717.
- [5] RAJAM L, KUMAR D R S, SUNDARESAN A, et al. A novel process for physically refining rice bran oil through simultaneous degumming and dewaxing[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005, 82(3): 213-220.
- [6] TURKULOV J, DIMIĆ E, KARLOVIĆ D, et al. The effect of temperature and wax content on the appearance of the oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1986, 63: 1360-1363.
- [7] MIYAGAWA Y, YOSHIDA M, ADACHI S. Crystallisation kinetics of rice bran and soybean oils during storage at low temperature[J]. *Food and Bioprocesses Processing*, 2020, 120: 123-130.

备注: 本文的彩色图表详见本期 PC11, 也可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。