



引用格式:杨旭,张志平,王光路,等. 脱脂米糠联产丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维工艺的研究[J]. 轻工学报,2020,35(1):21-27.

中图分类号:TS210.9 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.003

文章编号:2096-1553(2020)01-0021-07

# 脱脂米糠联产丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维工艺的研究

Study on co-production of butanol, phytate, rice bran protein and rice bran dietary fiber with defatted rice bran

杨旭<sup>1,2</sup>, 张志平<sup>1,2</sup>, 王光路<sup>1,2</sup>, 宋丽丽<sup>1,2</sup>, 张靖楠<sup>1,2</sup>  
YANG Xu<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhiping<sup>1,2</sup>, WANG Guanglu<sup>1,2</sup>, SONG Lili<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Jingnan<sup>1,2</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州市代谢工程和系统生物学重点实验室, 河南 郑州 450001

1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Key Laboratory of Metabolic Engineering and Systems Biology, Zhengzhou 450001, China

## 关键词:

脱脂米糠; 丁醇;  
植酸盐; 米糠蛋白;  
米糠膳食纤维

## Key words:

defatted rice bran  
(DRB); butanol;  
phytate; rice bran  
protein; rice bran  
dietary fiber

**摘要:**通过高温 $\alpha$ -淀粉酶液化、液态发酵、酸浸、碱性蛋白酶酶解、喷雾干燥等工艺操作,以脱脂米糠(DRB)为原料联产丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维,研究DRB综合利用过程的工艺条件和所制备产品的理化性质。结果表明:适宜DRB综合利用的工艺流程顺序为DRB高温液化发酵产丁醇、分离植酸盐、提取米糠蛋白和米糠膳食纤维。所得产物中,丁醇在发酵液中的质量浓度达14.03 g/L;植酸盐为白色粉末,提取率6.20%, $P_2O_5$ 含量达到39.77%,符合中国药典药用植酸盐标准;米糠蛋白提取率12.11%,氨基酸总含量达63.32%,必需氨基酸组成与鸡蛋蛋白相当,过敏性低,适合用作儿童食品的添加蛋白;米糠膳食纤维提取率25.00%,膳食纤维纯度72.00%,可作为功能食品添加剂添加到各类保健食品中。

收稿日期:2019-07-03

基金项目:郑州轻工业大学博士启动科研基金项目(0123-13501050066);郑州轻工业大学2018众创空间孵化项目(0123/13306000016)

作者简介:杨旭(1982—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为食品生物技术。

**Abstract:** Defatted rice bran was taken as material, by high temperature alpha amylase liquefaction, liquid fermentation, acid leaching, alkaline protease hydrolysis and spray drying process, the butanol, phytate, rice bran protein and rice bran dietary fiber were co-produced. The process conditions and physicochemical properties of the products were studied. The results showed that the extraction sequence suitable for defatted rice bran was DRB liquefaction at high temperature, butanol fermentation, phytate, extract rice bran protein and rice bran dietary fiber separation. The mass concentration of butanol in the fermentation broth was up to 14.03 g/L. The extraction rate of phytate was 6.20%, while the content of  $P_2O_5$  was 39.77%, which fully met the standard of Chinese Pharmacopoeia. The extraction rate of rice bran protein was 12.11%, while the content of total amino acids was 63.32%. The composition of essential amino acids was comparable to that of egg protein, which had low allergy and was suitable for use in children's food. The extraction rate of rice bran dietary fiber was 25.00%, while the content of dietary fiber was 72.00%, which could be added to various health foods as functional food additives.

## 0 引言

脱脂米糠 DRB (defatted rice bran) 又称米糠粕, 是生产米糠油的副产品. 脱脂过程使米糠中的脂肪酶失去活性, 同时有效杀灭了米糠中的真菌、细菌等微生物, 使得米糠可以稳定保存. 当前绝大部分 DRB 被用作饲料原料, 经济价值较低. 为了提高 DRB 的经济价值, 已有研究者尝试以米糠为原料, 陆续开发出米糠油、米糠蛋白、米糠营养素 SRBN (rice bran nutrients)、米糠营养纤维 RBNF (rice bran nutrient fiber) 等功能食品<sup>[1-2]</sup>.

由于石化工业的发展, 化学法生产丁醇成为主流工艺, 但是, 随着石化能源的日趋减少和环境保护的需要, 生物发酵法生产丁醇日益受到重视<sup>[3]</sup>. 目前的研究主要是以玉米、木薯、DRB 等淀粉质原料, 或者秸秆、玉米芯等木质纤维素原料, 在厌氧条件下发酵得到丁醇等产物<sup>[4-5]</sup>. DRB 中含有约 30% ~ 40% (如无特指, 文中百分数均为质量分数) 的淀粉、少量水溶性的蛋白质和无机盐, 其对发酵产业广泛使用的淀粉质原料 (尤其是可食用淀粉质) 和其他营养元素具有很强的替代性. 发酵培养基中, 氮源和无机盐的使用成本约占到发酵成本的 38%, 采用廉价替代品可大幅降低发酵成本<sup>[6]</sup>. 因此, 开发合理的工艺将米糠中的淀粉类营养成分进行发酵, 生产高

附加值产品丁醇, 既可以降低发酵成本, 同时又避免了资源的浪费. 研究表明, DRB 是提取植酸盐 (或称为菲汀) 的最佳原料<sup>[5]</sup>. 而植酸盐被广泛应用于医药、食品、印刷和油脂工业, 同时也是目前工业化生产植酸或者肌醇的理想原料<sup>[7-8]</sup>. DRB 中含有约 12% ~ 20% 的低过敏性米糠蛋白<sup>[9]</sup>, 低过敏性米糠蛋白易与植酸、碳水化合物等结合在一起<sup>[10]</sup>, 阻碍蛋白的消化吸收, 故宜将其从 DRB 中分离、提取出来, 以提高米糠蛋白的利用价值. 目前, 世界各国将膳食纤维产品作为癌症、糖尿病等患者的主要功能食物<sup>[11]</sup>, 部分面制品中也添加了适量的膳食纤维<sup>[12]</sup>. DRB 中富含纤维素与半纤维素, 是制造米糠膳食纤维的良好原料. 有研究指出, 米糠膳食纤维中 90% 以上为不溶性纤维<sup>[13]</sup>, 具有极强的亲水性、亲油性和金属离子吸附性<sup>[14]</sup>, 该理化性质对人体健康大有裨益.

为了弥补单一提取米糠相关产品的不足, 本文以 DRB 为原料, 研究通过 DRB 多梯度综合转化开发丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维等高附加值化学品的可行性, 并对整个综合利用过程进行物料衡算, 以期进一步提高 DRB 的综合利用程度.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

DRB 原料 (相关指标检测显示其含水分

13.55%,蛋白质 13.00%,总糖 37.32%,灰分 8.02%),购买于郑州桑园饲料批发市场;液化酶(100 000 U/mL)、糖化酶(100 000 U/mL),诺维信(中国)生物技术有限公司产;碱性蛋白酶,杰能科(中国)生物工程有限公司产;各种分析纯化学试剂,国药集团化学试剂有限公司产.

丙酮丁醇梭菌(*Clostridium acetobutylicum*),由郑州轻工业大学食品与生物工程学院保存.

## 1.2 仪器与设备

LDZF-30KB-Ⅲ型高压灭菌锅,上海申安医疗器械厂产;YQX型厌氧培养箱,上海跃进医疗器械有限公司产;TDL-5-A型高速台式离心机,上海安亭科学仪器厂产;CFO80-S型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产;SY-6000型小型喷雾干燥机,南京比朗仪器有限公司产;Agilent 1260型高效液相色谱仪,美国安捷伦科技公司产;GC7980型气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司产.

## 1.3 方法

**1.3.1 工艺流程与操作方法** DRB综合利用工艺流程如图1所示.

DRB高温液化:将DRB和水按照质量比

1:5混合均匀后,加入1%(以DRB质量计)的高温 $\alpha$ -淀粉酶,在90℃恒温水浴锅中液化2h,冷却后离心(3000 r/min,10 min),上清液直接用于发酵产丁醇,沉淀用于提取植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维.

发酵产丁醇:培养基为DRB高温液化后的离心上清液,其中,总糖含量为7.36%.丙酮丁醇梭菌种子活化时间24h,接种量7%,厌氧发酵温度38℃,发酵周期72h.发酵过程中定时取样测定pH值、溶剂(乙醇、丙酮和丁醇)质量浓度和总糖质量分数.

分离提取植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维:将DRB高温液化后的离心沉淀加入5倍质量的水,调节其pH值至3.9~4.0,在60℃温度下搅拌反应5.0h,过滤得到滤饼A.用水清洗滤饼A后过滤,将两次上清液合并,用10%Ca(OH)<sub>2</sub>溶液调节pH值至4.5后,用10%氨水调节pH值至9.0,过滤,再将得到的滤饼用水冲洗3次后烘干,即得植酸盐样品.加入滤饼A 5倍质量的水,调节pH值至5.0,加入适量糖化酶,于60℃条件下糖化2h,过滤,即得滤饼B.加入滤饼B 5倍质量的水,调节pH值至9.0,加入适量碱性蛋白酶,于60℃条件下酶解2h,离心,得到滤饼C和滤液C.加入滤饼C 4倍

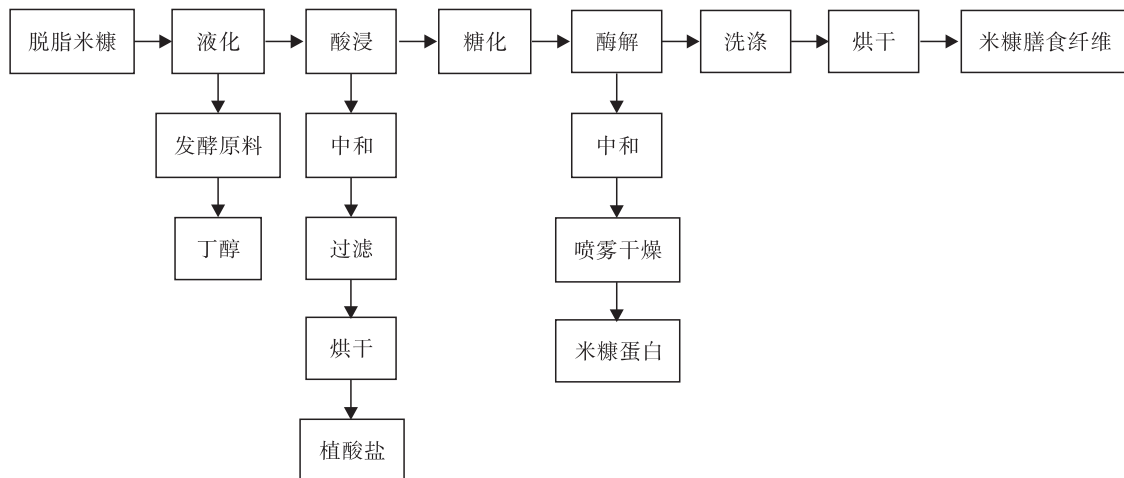


图1 DRB综合利用工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of DRB comprehensive utilization process

质量的95%乙醇溶液(加热到60℃),常温静置1h,过滤,用水清洗滤饼后烘干,即得米糠膳食纤维样品.调节滤液C的pH值至7.0,减压浓缩后喷雾干燥,即得米糠蛋白样品.其中,喷雾干燥条件:进口温度165℃,进风频率52.0 Hz,出口温度80~85℃,进料频率40.0 Hz,喷雾器频率90.0 Hz.过程中保持温度恒定,防止出现潮粉和结块现象.

**1.3.2 蛋白质和氨基酸组成分析** 蛋白质含量测定按照国标《食品中蛋白质的测定》(GB/T 5009.5—2003)<sup>[15]</sup>进行.

氨基酸组成分析按照国标《饲料中氨基酸的测定》(GB/T 18246—2000)<sup>[16]</sup>进行.

**1.3.3 溶剂(乙醇、丙酮和丁醇)质量浓度的测定** 在气相色谱仪上,采用气相色谱法测定溶剂的质量浓度.采用毛细管色谱柱,进样口温度220℃,FID温度230℃,柱箱温度70℃,进样量1 μL. H<sub>2</sub>流速30 mL/min,空气流速300 mL/min,内标物为异丁醇.

**1.3.4 米糠膳食纤维和植酸盐含量测定** 米糠膳食纤维含量测定按照国标《食品中膳食纤维的测定》(GB/T 5009.88—2008)<sup>[17]</sup>进行.

植酸盐含量测定:目前有关植酸盐含量的检测没有统一的标准,由于植酸的收率直接受到磷含量的影响,所以衡量植酸盐的关键指标便是磷含量.植酸盐中的磷含量通常以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量来表示.

## 2 结果与分析

### 2.1 发酵产丁醇结果分析

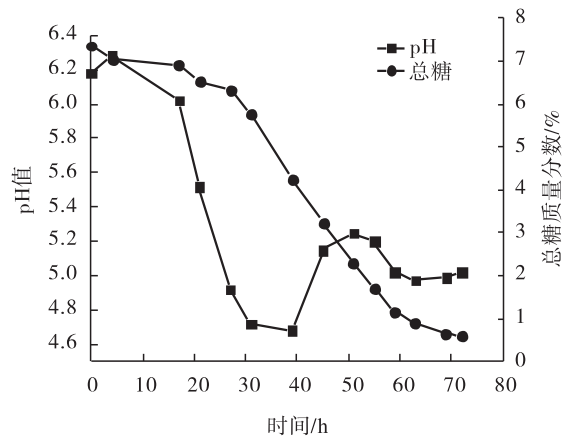
本文以DRB液化上清液为原料发酵产丁醇,因为DRB液化上清液中的蛋白质与其分解物可起到缓冲pH的作用,所以直接采用自然pH进行发酵.

发酵产丁醇过程见图2.由图2a)可以看出,DRB液化上清液的初始pH值为6.18,总糖

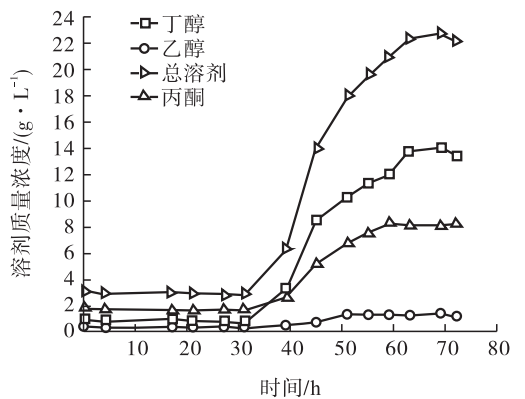
质量分数为7.36%.在40 h内pH值急剧下降到最低点,为4.68,这一阶段是发酵代谢途径的大量产酸期,总糖被消耗产生有机酸(丁酸、乙酸等),几乎没有溶剂生成(见图2b)).由图2还可以看出,40 h后进入产溶剂阶段,pH值上升,基本维持在5.30~6.00之间,有机酸转化为溶剂,且溶剂的产生速度较快.发酵69 h时,溶剂的质量浓度达到最大值,丙酮、乙醇、丁醇和总溶剂的质量浓度分别为7.11 g/L, 1.48 g/L, 14.03 g/L和22.62 g/L,此时总糖质量分数降低至0.64%,总糖利用率达到91.30%.

### 2.2 植酸盐的提取结果分析

DRB中植酸含量高,易与蛋白质结合影响蛋白质的溶出,并且,DRB中的色素与蛋白提取



a) pH值和总糖的变化



b) 溶剂的生成

图2 发酵产丁醇过程

Fig. 2 Fermentation process of butanol

过程中的褐变反应均会影响米糠蛋白等的色泽<sup>[18]</sup>. 本文工艺中采用了提前分离植酸盐的方法,能够在很大程度上解决上述两方面的问题<sup>[19]</sup>. 本文所得的植酸盐、米糠膳食纤维和米糠蛋白样品的外观如图3所示. 由图3可以看出,植酸盐样品为白色粉末,米糠膳食纤维样品为金黄色颗粒,米糠蛋白样品为微黄色粉末. 这表明按照本文描述的方法进行加工,过程中未发生严重的颜色反应,所得样品的品相较好.

另一方面,常规的植酸盐提取工艺一般直接采用酸浸法. 在酸性条件下,DRB中的可溶性淀粉等杂质会随着植酸盐一起浸出,从而影响产品的纯度和质量<sup>[20]</sup>. 本文工艺中,高温 $\alpha$ -淀粉酶的作用导致大量淀粉水解,既可增加后续植酸盐的浸出率,又可提高产品的纯度. 植酸盐相关国家标准和本文植酸盐样品指标见表1. 由表1可知,本文提取的植酸盐样品中, $P_2O_5$ 含量达到39.77%,完全符合中国药典药用植酸盐标准.

### 2.3 米糠蛋白的提取结果分析

DRB和米糠蛋白中的氨基酸组成见表2. 由表2可知,DRB中氨基酸的总含量为13.00%,



图3 植酸盐、米糠膳食纤维和米糠蛋白样品的外观

Fig. 3 The appearance of phytate, rice bran dietary fiber and rice bran protein sample

表1 植酸盐相关国家标准和本文植酸盐样品指标  
Table 1 The national standard of phytate and the index of the sample in this article

物质	指标		
	外观	$P_2O_5$ /%	水分/%
药用植酸盐(中国药典)	白色粉末	$\geq 34$	$< 18$
植酸盐(本文产品)	白色粉末	39.77	9.70

而米糠蛋白样品中的氨基酸得到了有效浓缩,其总含量达到63.32%.

米糠蛋白中的必需氨基酸组成见表3. 由表3可知,本文提取的米糠蛋白样品中的必需氨基酸组成符合FAO/WHO(由联合国粮食和农业组织(FAO)和联合国世界卫生组织(WHO)共同创建)推荐模式中2~5岁儿童的需求<sup>[21]</sup>,同时也与鸡蛋蛋白中的氨基酸组成基本相当. 米糠蛋白是已知的谷物蛋白中过敏性最低的蛋白质<sup>[22]</sup>,其消化率在90%以上,因此,米糠蛋白非常适合添加到儿童食品中.

### 2.4 米糠膳食纤维的提取结果分析

跟酸碱法提取工艺相比,酶法提取膳食纤维得率较高,且膳食纤维产品的持水力、持油力

表2 DRB和米糠蛋白中的氨基酸组成

Table 2 Amino acid composition in defatted rice bran and rice bran protein %

氨基酸名称	含量		氨基酸名称	含量	
	DRB	米糠蛋白		DRB	米糠蛋白
天冬氨酸	1.35	5.84	异亮氨酸	0.51	2.66
苏氨酸	0.54	2.59	亮氨酸	1.05	5.26
丝氨酸	0.62	3.03	酪氨酸	0.24	3.16
谷氨酸	2.28	10.36	苯丙氨酸	0.74	3.40
甘氨酸	0.77	3.50	赖氨酸	0.72	3.32
丙氨酸	0.90	4.22	组氨酸	0.46	2.10
胱氨酸	0.15	0.47	精氨酸	1.08	5.68
缬氨酸	0.80	3.78	脯氨酸	0.57	2.72
蛋氨酸	0.22	1.23	总和	13.00	63.32

表3 米糠蛋白中的必需氨基酸组成

Table 3 Essential amino acid composition in rice bran protein g/(100 g)

必需氨基酸名称	FAO/WHO 推荐模式			米糠蛋白	鸡蛋蛋白
	成人	婴儿	2~5岁儿童		
亮氨酸	7.0	9.3	6.6	8.31	9.3
赖氨酸	5.5	6.6	5.8	5.24	5.6
缬氨酸	5.0	5.5	3.5	5.97	6.8
苏氨酸	4.0	4.3	4.3	4.09	5.2
色氨酸	1.0	1.7	1.1	1.32	1.6
异亮氨酸	4.0	4.6	2.8	4.20	5.0
胱氨酸+蛋氨酸	$> 3.5$	4.2	2.5	2.68	6.3
苯丙氨酸+酪氨酸	$> 6.0$	7.2	6.3	10.36	5.6

和膨胀力均得到了提高<sup>[23]</sup>. 经过液化酶、糖化酶和碱性蛋白酶的作用, 本文提取的米糠膳食纤维纯度达到了 72. 00%, 可作为功能食品添加剂添加到各类保健食品当中.

### 2.5 物料衡算结果

为了计算原料的消耗量以及各种中间产物、副产物和最终产物的产量, 明晰生产过程中各个阶段的组成与消耗, 进而为其他工艺和设备计算打下基础, 本文通过物料衡算对工艺参数进行数据统计, 进一步梳理 DRB 的综合利用过程, 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 适宜 DRB 综合利用的工艺流程顺序为 DRB 高温液化发酵产丁醇、分离植酸盐、提取米糠蛋白和米糠膳食纤维; 所得产物中, 溶剂总质量浓度达 22. 62 g/L, 米糠蛋白提取率为 12. 11%, 米糠膳食纤维提取率为 25. 00%, 植酸盐提取率为 6. 20%. 本实验的整个工艺流程极大地提高了 DRB 的综合利用程度和经济价值.

### 3 结论

本文通过不同生产工艺的组合, 对 DRB 综合利用联产得到了丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米

糠膳食纤维, 并对工艺流程的可行性和提取产物的性能进行了分析. 结果表明: 适宜 DRB 综合利用的工艺流程顺序为 DRB 高温液化发酵产丁醇、分离植酸盐、提取米糠蛋白和米糠膳食纤维. 所得产物中, 丁醇质量浓度为 14. 03 g/L; 植酸盐为白色粉末, 提取率 6. 20%,  $P_2O_5$  含量达到 39. 77%, 符合中国药典药用植酸盐标准; 米糠蛋白提取率 12. 11%, 氨基酸总含量达 63. 32%, 必需氨基酸组成与鸡蛋蛋白相当, 过敏性低, 适合用作儿童食品的添加蛋白; 米糠膳食纤维提取率 25. 00%, 膳食纤维纯度 72. 00%, 可作为功能食品添加剂添加到各类保健食品当中.

该工艺过程综合考虑了各个产物的性质, 避免了不同提取顺序的产物相互之间产生影响, 达到了梯级综合利用的目的, 提高了 DRB 的综合利用程度和经济价值. 所得相关产物(丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维)都得到了有效的浓缩, 为市场化利用提供了技术支持. 同时, DRB 综合利用过程的物料衡算结果也为 DRB 工业化生产提供了数据支撑.

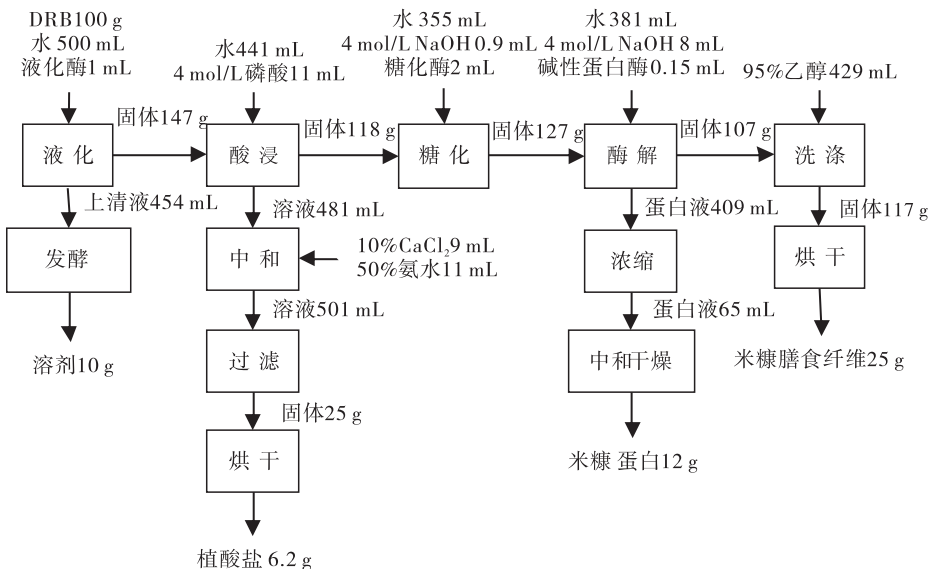


图 4 DRB 综合利用过程的物料衡算结果

Fig. 4 Mass balance result of DRB comprehensive utilization process

## 参考文献:

- [1] 祁静. 高吸附性米糠纤维的制备及其吸附特性的研究[D]. 无锡:江南大学,2016.
- [2] GUL K, YOUSUF B, SINGH A K, et al. Rice bran:nutritional values and its emerging potential for development of functional food:A review [J]. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*,2015,6(1):24.
- [3] ZHOU H L, SU Y, WAN Y H. Phase separation of an acetonebutanol-ethanol (ABE)-water mixture in the permeate during pervaporation of a dilute ABE solution [J]. *Separation and Purification Technology*,2014(132):354.
- [4] 华连滩,王义强,彭牡丹,等. 生物发酵产丁醇研究进展[J]. *微生物学通报*,2014,41(1):146.
- [5] 刘晓洁,沈兆兵,刘莉,等. 渗透汽化原位分离耦合拜氏梭菌丁醇发酵的研究[J]. *食品科学*,2015,36(17):118.
- [6] 王勇. 以廉价生物质生产L-乳酸新方法研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
- [7] 徐浩,张海玲,顾广东,等. 米糠加工及综合利用研究进展[J]. *粮油食品科技*,2017,25(5):37.
- [8] 王永斌. 米糠中功能性成分的研究现状与发展趋势[J]. *中国食物与营养*,2006,(5):17.
- [9] 尤翔宇,吴晓娟,吴伟,等. 过氧自由基氧化对米糠蛋白结构和功能性质的影响[J]. *食品科学*,2019,40(4):34.
- [10] PRAKASH J. Rice bran proteins:Properties and food uses [J]. *Critical Reviews in Food Technology*,1996,36(6):537.
- [11] 刘颖,宋丹丹,付薇,等. 响应面试验优化米糠膳食纤维脂肪替代物的制备工艺[J]. *食品科学*,2016,37(4):37.
- [12] 黄冬云. 米糠膳食纤维的酶法改性及功能性质研究[D]. 无锡:江南大学,2014.
- [13] SAUNDERS R M. The properties of rice bran as a foodstuff [J]. *Cereal Foods World*,1990,35(7):632.
- [14] ZAFAR M N, ASLAM I, NADEEM R, et al. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II) [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,2015,46(1):82.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 食品中蛋白质的测定:GB/T 5009.5—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 饲料中氨基酸的测定:GB/T 18246—2000[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 食品中膳食纤维的测定:GB/T 5009.88—2008 食品中膳食纤维的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [18] SENGUPTA R, BHATTACHARYYA D K. Enzymatic extraction of mustard seed and rice bran [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*,1996,73(6):687.
- [19] XIA N, WANG J, YANG X, et al. Preparation and characterization of protein from heat-stabilized rice bran using hydrothermal cooking combined with amylase pretreatment [J]. *Journal of Food Engineering*,2012,110(1):95.
- [20] 胡彬,柴程,战虎. 酶法降解米糠中植酸的工艺研究[J]. *食品研究与开发*,2017(20):119.
- [21] MORITA T, KIRIYAMA S. Mass Production Method for rice protein isolate and nutritional evaluation [J]. *Journal of Food Science*,2010,58(6):1393.
- [22] WANG M, HETTIARACHCHY N S, QI M, et al. Preparation and functional properties of rice bran protein isolate [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*,1999,47(2):411.
- [23] CHEN J, GAO D, YANG L, et al. Effect of microfluidization process on the functional properties of insoluble dietary fiber [J]. *Food Research International*,2013,54(2):1821.