

# 谷维素提取及纯化方法研究进展

张江帅<sup>1</sup>, 谷克仁<sup>1,2</sup>, 潘丽<sup>1,2</sup>, 吴永辉<sup>3</sup>

(1. 河南工业大学谷物资源转化与利用省级重点实验室, 河南郑州 450001;

2. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150076;

3. 广州倚德生物科技有限公司, 广东广州 511340)

**摘要:** 谷维素是一种具有多种生理功能的生物活性成分, 存在于稻米等粮食作物中。综述谷维素提取、纯化方法的研究进展, 指出了谷维素的应用前景。

**关键词:** 谷维素; 提取; 纯化

## Research progress on extraction and purification methods of oryzanol

ZHANG Jiang-shuai<sup>1</sup>, GU Ke-ren<sup>1</sup>, PAN Li<sup>1,2</sup>, WU Yong-hui<sup>3</sup>

(1. Province Key Laboratory of Transformation and Utilization of Cereal Resource, Henan

University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China;

2. School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, Heilongjiang, China;

3. Guangzhou Yi De Biological Technology Co., Ltd., Guangzhou 511340, Guangdong, China)

**Abstract:** Oryzanol is a kind of biological active ingredients, which has many physiological functions and exists in rice and some other food crops widely. The properties, extraction methods and applications of oryzanol were reviewed.

**Key words:** oryzanol; extraction; purification

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-9578(2016)08-0009-05

我国是水稻种植大国, 米糠作为稻米加工的主要副产物, 产量巨大。米糠油的脂肪酸组成更加符合人体需求, 并且含有许多有益于人体健康的生理活性成分。谷维素是米糠油中含有的一类重要生物活性物质, 最早由日本科学家土屋知太郎等在研究米糠油过程中发现并提取得到。随后大量研究表明, 谷维素具有抗氧化、降血脂等多种生理活性, 广泛应用于食品工业<sup>[1-2]</sup>、功能材料<sup>[3-5]</sup>、医药保健<sup>[6]</sup>等领域。随着人们对谷维素的认知, 不论是从产品质量、功效、用途, 还是经济效益、生态环境角度来看, 对谷维素的制备方法、生产工艺都提出了新的要求, 从而满足社会对谷维素的需求。

### 1 谷维素

#### 1.1 谷维素的组成

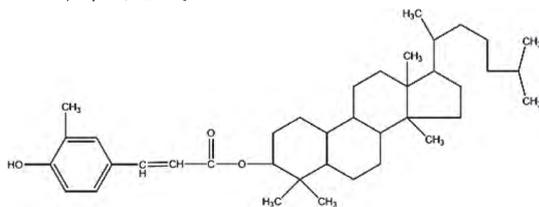


图 1-1 环木菠萝醇阿魏酸酯结构

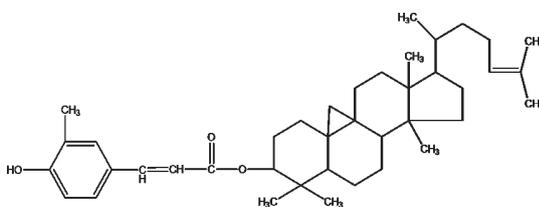


图 1-2 环木菠萝烯醇阿魏酸酯

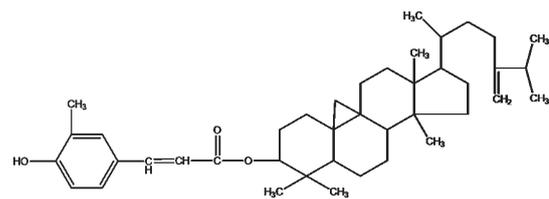


图 1-3 亚甲基环木菠萝醇阿魏酸酯

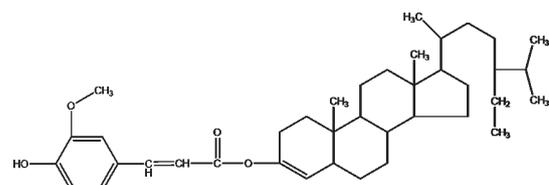


图 1-4  $\beta$ -谷甾醇阿魏酸酯

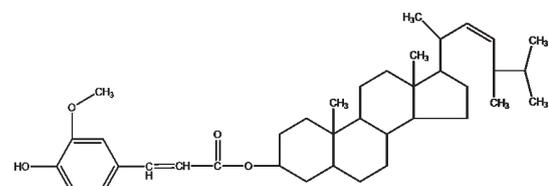


图 1-5 菜油甾醇阿魏酸酯

研究发现, 谷维素不仅存在于米糠油中, 还存在于许多植物油中, 而米糠毛油中谷维素含量最高, 一般可以达到 1.4%~2.9%<sup>[7]</sup>。谷维素是一类由环木菠萝醇类阿魏酸酯与甾醇类阿魏酸酯组成的混合物。目前已检测鉴定的谷维素成分有十几种, 主要有环木菠

收稿日期: 2015-12-07

基金项目: 河南工业大学谷物资源转化与利用省级重点实验室开放课题(001251)

作者简介: 张江帅(1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂加工。

通信作者: 谷克仁(1957—), 男, 教授, 研究方向为油脂工程。

萝烯醇阿魏酸酯、环木菠萝醇阿魏酸酯、24-亚甲基环木菠萝醇阿魏酸酯、菜油甾醇阿魏酸酯、 $\beta$ -谷甾醇阿魏酸酯等<sup>[8-9]</sup>。图1<sup>[10]</sup>和表1<sup>[11]</sup>分别给出了谷维素主要成分的化学结构及其在米糠油中含量情况。

表1 米糠油中谷维素的组成

种类	含量/%
三萜醇类阿魏酸酯	约80
环木菠萝醇阿魏酸酯	8~10
环木菠萝烯醇阿魏酸酯	25~30
24-亚甲基环木菠萝醇阿魏酸酯	35~40
环米糠醇阿魏酸酯	2~3
24-甲基环木菠萝醇阿魏酸酯	0.2~0.5
甾醇类阿魏酸酯	15~20
$\beta$ -谷甾醇阿魏酸酯	6~8
菜油甾醇阿魏酸酯	10~12
豆甾醇阿魏酸酯	1~2

## 1.2 谷维素的理化性质

谷维素外观为白色至类白色结晶粉末,无味,有特殊香气,脂溶性物质,能够溶解于苯、氯仿、二氯乙烯等有机溶剂和各种植物油脂,不溶于水。结晶形式因溶剂、溶析温度、析出时的酸碱度而不同,可以形成针状、粗粒、板状结晶。谷维素见光受热易发生反应,故应存放在避光、避热的环境下。

## 1.3 谷维素的生理功能

研究发现,谷维素具有抗氧化<sup>[12]</sup>、调节中枢神经、抑制炎症等诸多生理功能。还能够抑制胆固醇吸收,降低血清胆固醇浓度;可以通过降低血脂含量和血小板凝集率预防心血管疾病;调节胰腺 $\beta$ 细胞,促进胰腺功能恢复正常,预防糖尿病或减轻糖尿病症状<sup>[13]</sup>。近些年,还发现谷维素能够诱导癌细胞凋零<sup>[14]</sup>,有一定的抗癌作用。

## 2 谷维素提取方法

米糠油碱炼脱酸过程中,大量谷维素进入皂脚,使得化学精炼米糠油的谷维素含量大大降低,大约在0.19%~0.20%<sup>[15]</sup>。因此,谷维素的主要来源是米糠油化学精炼加工产生的皂脚,也有学者以米糠、米糠毛油为原料开展谷维素富集提取分离研究。目前,谷维素的提取和纯化方法主要有碱溶酸析法、溶剂萃取法、低温结晶法、阴离子胶束沉淀法、制备液相分离法、吸附法、膜富集法及分子印迹法等。

### 2.1 碱溶酸析法

碱溶酸析法主要利用谷维素在碱性溶液中形成钠盐而溶解,在酸性溶液中恢复为谷维素而析出的溶解特性实现分离和精制。此类方法包括酸化蒸馏分离法、弱酸取代法等。

酸化蒸馏分离法<sup>[4]</sup>以二次碱炼的皂脚为原料,经酸化,高真空蒸馏脱酸,残留物中的谷维素浓度达20%~30%,用甲醇碱液皂化皂脚,析出皂,静置过滤,滤液调pH为3~4,析出谷维素。

赵国志<sup>[16]</sup>针对酸化蒸馏法进行了改进,用乙醇等其它低级醇将酸化黑油甲酯化,然后利用分子蒸馏脱酸,并皂化分子蒸馏得到的残渣,用甲醇、乙醇等低级醇或者丙酮这些溶剂加热溶解,冷却溶液,甾醇最先析出、过滤,将滤液调节pH到6.5~6.9,静置结晶得到谷维素。此方法的缺点是产率低,生产周期长,

工艺过程较复杂,因而逐渐被弱酸取代法所代替。

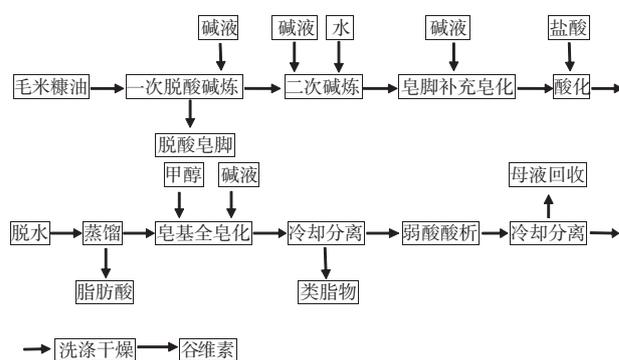


图2 酸化蒸馏分离法的工艺过程图

弱酸取代法<sup>[4]</sup>省略了酸化蒸馏法中酸化皂脚进行脱酸的环节,将毛油二次碱炼所得皂脚皂化后直接加入甲醇碱液,冷却除去类脂物,然后用弱酸或者弱酸盐调节pH,使谷维素钠盐还原得到谷维素并从甲醇溶液中析出,得到谷维素粗品,精制后得到谷维素原粉。由于皂脚在预皂化、全皂化时,谷维素受到高温浓碱的作用,分解破坏严重,故该法收率不高,米米糠油中谷维素的提取率只有1/3左右。其工艺流程大致如下:

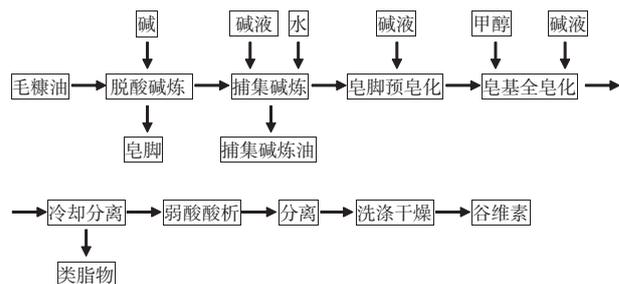


图3 弱酸取代法的工艺过程图

刘名治等<sup>[17]</sup>在皂化环节进行优化,采用碳酸钠,在调酸析出时先加盐酸调到一定的pH,然后保持溶液温度30℃,加柠檬酸调pH至6.5,进行谷维素的结晶析出,之后升温至60℃溶解脂肪酸钠,真空过滤得到粗谷维素。此法条件更加温和,减少了破坏,也避免了共结晶的发生,有效提高了产物的纯度。

### 2.2 溶剂萃取法

利用谷维素或者谷维素钠盐在互不相溶的溶剂里溶解度的差异,用一种溶剂把谷维素或者谷维素钠盐从另一溶剂组成的溶液里提取出来。

Kanaya等<sup>[18]</sup>的专利中提到利用异丙醇直接从米糠油中萃取得到谷维素的方法。张西宁等<sup>[19]</sup>采用甲醇直接对米糠毛油进行萃取,建立了操作更为简便的谷维素提取方法,此法革除了碱炼、皂化等复杂工艺,采用甲醇直接萃取,降低了成本,并获得较高的谷维素收率。其工艺流程如图4。

李艳波<sup>[20]</sup>以低品质米糠为原料,在最佳的脂肪酸甲酯制备条件下,对米糠油中谷维素的联产提取工艺条件进行考察,给出了一个制备脂肪酸甲酯,并同

步提取谷维生素的米糠利用新工艺。其工艺操作简单、反应条件温和可控、溶剂可循环利用、无污染,具有较好的经济、社会效益。

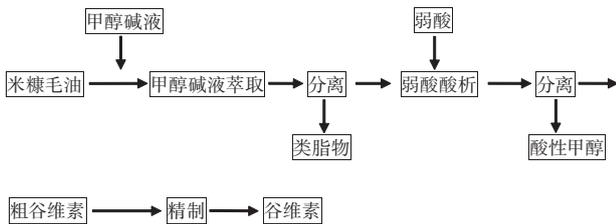


图4

有学者将碱溶酸析法与溶剂萃取法结合使用,同样实现了对谷维生素较好的分离纯化。魏安池<sup>[21]</sup>以2道碱炼的皂脚为原料,首先用甲醇稀释皂脚,室温下搅拌,用NaOH溶液调节pH至13,然后用苯分次静态萃取至溶剂层无色,脱除中性油及类脂物。向萃取余液中加盐酸,调节pH,使谷维生素钠盐转化为谷维生素,而脂肪酸仍保持钠盐形式,最后用苯进行分次萃取,萃取液真空干燥,得到谷维生素。最佳工艺条件:脱中性脂类时调节pH至13,萃取时pH至8.5;2道捕集碱炼的超量碱为60%,萃取溶剂为苯,头道碱炼的酸值为5,最后脱除溶剂,真空干燥得到谷维生素纯度为91.1%。此法避免了高温浓碱对谷维生素的破坏,取得了良好的提取效果。

戴永东等<sup>[22]</sup>鉴于微波能够促进化学反应和促进物质在不同相的分配,在魏安池2步萃取的过程中采用微波下的溶剂静态萃取,结果表明,在最佳工艺条件下采用非极性溶剂微波萃取法的提取率可达到70.3%,较无微波条件下提取率(约62%)高得多,而且大大缩短了萃取时间,提高了萃取效率。但受大型微波设备和技术方面的限制,规模化比较困难。

### 2.3 超临界流体萃取

利用超临界流体,主要是利用超临界CO<sub>2</sub>在特定温度和压力条件下产生对目标物质的特殊溶解性来实现萃取。Shen<sup>[23]</sup>考察了在超临界CO<sub>2</sub>萃取高谷维生素含量米糠油时,压力、温度和二氧化碳的使用量对谷维生素富集效果的影响,结果表明,相比于生育酚、游离脂肪酸和甘三酯,从米糠中萃取谷维生素更加困难。

Jesus等<sup>[24]</sup>以蒸馏脱酸后的皂脚残渣为原料,运用超临界流体萃取技术提取谷维生素。从总回收量、谷维生素含量、谷维生素回收率、脂肪酸组成等角度考察了工艺参数对超临界流体萃取的影响,并通过数学建模对超临界流体的提取曲线进行研究。试验结果表明:30 MPa、303 K的超临界状态下,得到最大萃取量为39%±1% (w/w),最大谷维生素回收率为31.3% (w/w),以及相对较高的谷维生素含量3.2% (w/w)和相当量的单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸。

Xu等<sup>[25]</sup>通过试验对比有机溶剂与超临界CO<sub>2</sub>从米糠中提取脂质和谷维生素的效率。在有机溶剂萃取试验的最优条件下,谷维生素产量最高可达1.68 mg/g。然而使用超临界流体萃取技术,收益率高出溶剂萃取4倍。在优化后的萃取条件下,可以得到高谷维生素浓度(50%~80%)的萃取物。

Wang等<sup>[26]</sup>利用超临界二氧化碳直接从米糠中进行萃取,得到的萃取物中谷维生素含量为18.1%,谷维生素和甘三酯的回收率分别为91.3%、88.5%,通过响应面分析得到优化的萃取条件:压力30 MPa、温度40℃。Imsanguan等<sup>[27]</sup>使用超临界CO<sub>2</sub>直接对米糠进行超临界萃取,最佳萃取条件:温度65℃、压力48 MPa、连续萃取,谷维生素得率为2 464.73 mg/(kg·h)。

蒋壁蔚等<sup>[28]</sup>以单因素试验为基础,设计正交试验考察了从米糠中利用超临界流体提取谷维生素的工艺条件。所得最佳工艺条件:萃取压力30 MPa、萃取温度50℃、萃取时间100 min、流量1.75 L/min,谷维生素回收率可达到73.34%。相比于其它提取方法,超临界状态下的流体,兼具气体和液体的某些特性,能够在尽量不破坏目标物质结构性质的情况下实现高效分离,更加绿色环保,而且效率较高,有较好的工业化基础。

### 2.4 冻结结晶法

利用混合物中各成分在同一种溶剂里溶解度的不同或在冷热情况下溶解度显著差异,而采用结晶方法加以分离的一类操作方法。在基于结晶或沉淀的分离纯化过程中,温度、溶剂或者混合溶剂配比都会直接影响成核率和晶体生长速率。Zullaikah等<sup>[29]</sup>以脱胶脱蜡的毛米糠油为原料,经2步结晶分离得到谷维生素。第一步结晶:大部分的三酰甘油(TG)和甾醇酯结晶析出,得到谷维生素富集物;第二步结晶:将第一步所得谷维生素富集物室温下保存72 h,保证谷维生素晶体的充分生长,然后添加抗溶剂己烷50 mL,低温保存48 h,最后在室温下过滤得到白色谷维生素晶体,-20℃下保存。优化结晶分离参数,在最佳操作条件下,谷维生素回收率达到59%,纯度为93%~95%。

### 2.5 阴离子胶束沉淀法

目前沉淀法的基本分离理论是钙离子诱导产生阴离子胶束沉淀。Das等<sup>[30]</sup>以米糠油加工行业的副产品米糠酸化油为原料,经过真空蒸馏去除游离脂肪酸,余下残渣进行碱性水解,用水稀释后,形成含有谷维生素的阴离子胶束聚合物,向其中添加钙离子诱导成脂肪酸钙盐和谷维生素聚集物的共沉淀,用乙酸乙酯浸泡自然干燥后的沉淀物,旋转蒸发脱除乙酸乙酯,得到谷维生素粗品。该法的副产品脂肪酸钙盐可以应用于防水面料、水泥、释放剂、塑料模塑粉、聚氯乙烯树脂稳定剂、润滑剂、医药产品状态调节剂等方面。

### 2.6 吸附法

硅胶等吸附层析柱,主要利用物质间极性差异与硅胶之间产生不同强度的吸附效应,达到分离和提纯谷维生素的目的。此方法一般与结晶、沉淀、高效液相制备法结合使用。

Diack等<sup>[31]</sup>从未来可能实现量产的角度,测试了五种硅基色谱柱从米糠油皂化物中分离维生素E和谷维生素的效率,研究了流动相组成、洗脱液流速、柱温度和硅基物质的物理性质对选择性和分析时间的影响。结果表明,除了Select-KP型号外,其它四种柱子均能在室温、流动相异辛烷/乙酸乙酯(97.5:2.5, V/V)条件下实现维生素E各组分的基线分离,然而只有4 μm Nova-Pak球形二氧化硅能够在20 min左右的分析时间内实现谷维生素两个不同成分的明显分离。

当硅基材料选定后,通过优化流动相极性改性剂的含量、温度和流量等条件来提高分离效果。增大极性洗脱液的温度和流量可以提高分离速度,但是选择性会略有降低。Nova-Pak 硅基柱样品清理后残留在流动相中的水和极性组分表现出一定抗失活性,因此适用于制备分离目标化合物。

Xu 等<sup>[32]</sup>采用低压硅胶柱从米糠毛油中粗提谷维素,再使用正相制备液相色谱仪得到高纯度的谷维素,并用一个反相高效液相方法对谷维素各组分进行分离,得到 10 种组分并进行了鉴定。但是受限于制备色谱的设备规模,这种方法产能太小,通常只有数毫克,仅应用于实验室研究。

Saska 等<sup>[33]</sup>以谷维素含量为 1.2%~1.6% 的脱胶脱蜡米糠油为原料,利用模拟移动床色谱分离器得到含有 12%~15% 谷维素的粗品,然后通过庚烷结晶浓缩得到 90%~95% 纯度的产品。整个回收过程实现结晶液 85%~90% 的回收率,优于传统的以碱炼皂化为基础的回收工艺。

### 2.7 膜富集法

该法主要利用膜材料的选择透过性,或者溶解-扩散效应,实现物质的富集和分离。根据作用原理不同可将膜分为多孔膜和无孔膜,多孔膜是基于混合物之间分子尺寸的不同实现选择性通过而达到分离的目的,无孔膜则是基于溶解-扩散效应实现分离。近年来,出现了许多膜分离技术在天然产物分离提取方面的尝试性应用,植物油的精炼深加工就属于这其中的一个方向<sup>[34]</sup>。

Sereewatthanawut 等<sup>[35]</sup>通过优化溶剂浸提和纳滤膜处理实现米糠油精炼和谷维素浓缩。第一步膜操作选择性地保留甘三酯的同时允许谷维素和游离脂肪酸透过,促进植物化学成分富集。在第二个膜工艺阶段从高谷维素含量米糠油中进一步分离除去游离脂肪酸,使得谷维素相对富集。整个集成过程将米糠油中谷维素质量百分浓度从 0.95% 提升到 4.1%。

由于谷维素混合物和甘油三酯分子之间的大小差异太小,无法使用多孔膜(纳滤膜)来实现二者的进一步分离,所以纳滤膜技术只能实现谷维素在米糠油中的初步富集。因此,研究人员更多地把目光投向了利用无孔膜技术对谷维素进行分离。Manjula 等<sup>[36]</sup>尝试使用 2 种均以聚二甲硅氧烷(PDMS)作为活性层,聚酰亚胺作为支持层的无孔高分子复合疏水膜,利用疏水性无孔膜对亲水性阿魏酸酯的排斥作用,在正己烷稀释和不稀释条件下,浓缩米糠油中的谷维素。结果表明经膜处理后,精制米糠油的谷维素含量从 2 420 mg/kg 增加到 7 340 mg/kg,大约实现了 3 倍浓缩,而毛油和模拟油的谷维素含量分别由 17 600、20 400 mg/kg 增至 27 300、30 300 mg/kg。试验中,己烷稀释虽然提高了米糠油的流通量,但同时降低了膜的选择性。相比于采用有机溶剂提取技术,膜富集更为安全、绿色,而相比于超临界和高效制备液相等高资本投入的提取方法,膜富集的成本相对较低,可行性更强。

### 2.8 分子印迹法

分子印迹技术,是一种利用分子印迹聚合物(MIPs)实现物质简单、快速、经济分离的新方法。它

已经成功地运用在许多领域中,诸如固相萃取、手性药物分离、化学仿生传感器及色谱等方面<sup>[37]</sup>。

MIPs 是一类对特殊相互作用具有高选择性的高分子材料,这类物质的合成步骤:

① 模板和单体之间的自组织;

② 添加交联剂分子聚合形成网状聚合物;

③ 采用适当方法移去聚合物内部嵌入的刚性聚合物分子模板,使 MIPs 产生与模板分子在大小、形状、功能上互补的结合位点,进而使得印迹聚合物具有分子识别能力,能够有选择地吸附类似于模板分子的分子。

Kaewchada 等<sup>[38]</sup>使用谷维素作为模板,漆树酸(AnAc)作为功能单体,甲苯作致孔剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,二乙烯基苯作为交联剂,通过热聚合的方法成功地合成高分子材料,然后将刚性聚合物材料碎成粉末,并筛选出尺寸在 140~200 目之间、粒径相当于 75~106  $\mu\text{m}$  的颗粒,用乙腈冲洗 5 次。并在 115 $^{\circ}\text{C}$  下以乙腈作为提取溶剂,采用索氏浸提法脱除模板分子,直到提取过的 MIP 样本中不再检测到谷维素。将制备的 MIP 和非印迹材料分别放入 10 mL 含有 0.05 mg/mL 谷维素的乙腈溶液中,并置于超声发生器中恒温 25 $^{\circ}\text{C}$ ,超声处理 4~24 h。借助紫外可见分光光度计在 315 nm 处检测溶液中谷维素的含量变化,对比两者对谷维素的吸附效果,借助模型通过全析因试验技术评估 MIPs 的吸附能力。方差分析结果 95% 的置信水平表明, MIPs 吸附能力的各影响因素之间存在显著的交互效应,而且致孔剂和交联剂的用量关系产生最强的交互效应。研究者还发现,含有 0.8 mmol 合成模板、6 mL 致孔剂、10 mL 交联剂的 MIP 材料,表现出最高吸附容量(1.14 mg/g)。该方法能够在非水相体系中相对快速和容易地实现谷维素的分离。

### 3 展望

经过几十年的探索发展,谷维素的工业化生产基本实现,但是目前的生产工艺仍然存在改进的空间,而且随着学科之间的交叉渗透的不断加强,出现了许多具有重要意义思路和方法。基于多学科的多项技术耦合联合,很可能是开发谷维素制备新工艺的一个潜在方向,另外一些设备技术的出现和应用,也为我们研究探索新的制备工艺提供了条件。

### 〔参考文献〕

- [1] 张云霞,刘敦华. 谷维素在功能性食品中的开发应用[J]. 粮油加工, 2008(5): 106-109.
- [2] KUMAR P K P, MANOHAR R S, INDIRAMMA A R, et al. Stability of oryzanol fortified biscuits on storage [J]. Journal of Food Science & Technology, 2014, 51(10): 2552-2559.
- [3] SAWALHA H, DEN A R, VENEMA P, et al. Organogel-emulsions with mixtures of  $\beta$ -sitosterol and  $\gamma$ -oryzanol: Influence of water activity and type of oil phase on gelling capability [J]. J. Agric. Food Chem., 2012, 60(13): 3462-3470.
- [4] ROGERS M A, ARJEN B, LAM R S H, et al. Multicomponent hollow tubules formed using phytosterol and gamma-oryzanol-based compounds: An understanding of their molecular embrace [J].

- Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114 (32) : 8278–8285.
- [5] SAPINO S, CARLOTTI M E, CAVALLI R, et al. Photochemical and antioxidant properties of gamma-oryzanol in beta-cyclodextrin-based nanosponges [J]. Journal of Inclusion Phenomena, 2013, 75 (1/2) : 69–76.
- [6] 石秀兰, 郝慧. 谷维素新用途的最新研究进展 [J]. 北方药学, 2013 (11) : 62–63.
- [7] PATEL M, NAIK S N. Gamma-oryzanol from rice bran oil—A review [J]. Sci. Ind. Res., 2004, 63 : 569–578.
- [8] D' Ambrosio M. Performances of CN-columns for the analysis of  $\gamma$ -oryzanol and its p-coumarate and caffeate derivatives by normal phase HPLC and a validated method of quantitation [J]. Food Chemistry, 2013, 138 (4) : 2079–2088.
- [9] CHO J Y, LEE H J, KIM G A, et al. Quantitative analyses of individual  $\gamma$ -Oryzanol (Steryl Ferulates) in conventional and organic brown rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Journal of Cereal Science, 2012, 55 (3) : 337–343.
- [10] 梁少华, 谷克仁, 陈复生. 植物油料资源综合利用 [M]. 南京: 东南大学出版社, 2009: 377–385.
- [11] 吴素萍. 谷维素的生理功能及提取方法的研究现状 [J]. 食品工业科技, 2009 (8) : 365–368.
- [12] 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.
- [13] GHATAK S B, PANCHAL S S. Anti-diabetic activity of oryzanol and its relationship with the anti-oxidant property [J]. International Journal of Diabetes in Developing Countries, 2012, 32 (4) : 185–192.
- [14] KONG C K, LAM W S, CHIU L C, et al. A rice bran polyphenol, cycloartenyl ferulate, elicits apoptosis in human colorectal adenocarcinoma SW480 and sensitizes metastatic SW620 cells to TRAIL-induced apoptosis [J]. Biochemical Pharmacology, 2009, 77 (9) : 1487–1496.
- [15] KRISHNA 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]. Am. Oil Chem. Soc., 2001, 78 (2) : 127–131.
- [16] 赵国志. 分子蒸馏技术在油脂精细化工中的应用(二) [J]. 粮油食品科技, 2000, 8 (5) : 13–16.
- [17] 刘名治, 刘燕燕. 从米糠油二次皂脚中制取谷维素的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997 (3) : 77–80.
- [18] KANAYA Y, DOI T, SASAKI H, et al. Rice bran extract prevents the elevation of plasma peroxylipid in KKAY diabetic mice [J]. Diabetes Research & Clinical Practice, 2004, 66 (S1) : 157–160.
- [19] 张西宁, 许培雅. 从米糠油提取谷维素新工艺的研究 [J]. 粮食与饲料工业, 1997 (9) : 36–37.
- [20] 李艳波. 低品质米糠原位提油制备脂肪酸甲酯及谷维素联产提取的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [21] 魏安池. 萃取法提取谷维素的研究 [J]. 中国油脂, 2000, 25 (2) : 49–50.
- [22] 戴永东, 刘晓庚. 从米糠油皂脚中非极性溶剂提取谷维素研究 [J]. 粮食与油脂, 2001 (3) : 8–9.
- [23] SHEN Z P. The use of dense carbon dioxide extraction and fractionation to recover and refine natural food ingredients from food processing wastes [D]. Victoria: Science Victoria University of Technology, 1998.
- [24] JESUS S P, GRIMALDI R, HENSE H. Recovery of  $\gamma$ -oryzanol from rice bran oil byproduct using supercritical fluid extraction [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2010, 55 (1) : 149–155.
- [25] XU Z, GODBER J S. Comparison of supercritical fluid and solvent extraction methods in extracting  $\gamma$ -oryzanol from rice bran [J]. Journal of Oil & Fat Industries, 2000, 77 (5) : 547–551.
- [26] WANG C, CHEN C, WU J, et al. Designing supercritical carbon dioxide extraction of rice bran oil that contain oryzanols using response surface methodology [J]. Journal of Separation Science, 2008, 31 (8) : 1399–1407.
- [27] IMSANGUAN P, ROAYSUBTAWEE A, BORIRAK R, et al. Extraction of  $\alpha$ -tocopherol and  $\gamma$ -oryzanol from rice bran [J]. Food Science and Technology, 2008, 41 (8) : 1417–1424.
- [28] 蒋璧蔚, 林文, 王志祥, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取谷维素的工艺研究 [J]. 西北药学杂志, 2015, 30 (3) : 228–230
- [29] ZULLAIKAH S, MELWITA E, JU Y. Isolation of oryzanol from crude rice bran oil. [J]. Bioresource Technology, 2009, 100 (1) : 299–302.
- [30] DAS P K, CHAUDHURI A, KAIMAL T N B, et al. Isolation of  $\gamma$ -Oryzanol through calcium ion induced precipitation of anionic micellar aggregates [J]. Agric. Food Chem., 1998, 46 (8) : 3073–3080.
- [31] DIACK M, SASKA M. Separation of vitamin E and  $\gamma$ -oryzanols from rice bran by normal-phase chromatography [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994, 71 (11) : 1211–1217.
- [32] XU Z, GODBER J S. Purification and identification of components of  $\gamma$ -oryzanol in rice bran oil [J]. J. Agric. Food Chem., 1999, 47 (7) : 2724–2728.
- [33] SASKA M, ROSSITER G J. Recovery of  $\gamma$ -oryzanols from rice bran oil with silica-based continuous chromatography [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1998, 75 (10) : 1421–1427.
- [34] MANJULA S, SUBRAMANIAN R. Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorizing edible oils [J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2006, 46 (7) : 569–592.
- [35] SEREEWATTHANAWUT I, BAPTISTA I I R, BOAM A T, et al. Nano filtration process for the nutritional enrichment and refining of rice bran oil [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 102 (1) : 16–24.
- [36] MANJULA S, SUBRAMANIAN R. Enriching oryzanol in rice bran oil using membranes. [J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2008, 151 (2/3) : 629–637.
- [37] 管习文, 李欣怡, 周琪, 等. 分子印迹聚合物的制备与应用进展 [J]. 胶体与聚合物, 2015 (2) : 88–91.
- [38] KAEWCHADA A, BORVORNONGSAKUL C, JAREE A. Synthesis of molecularly imprinted polymers from AnAc for the separation of  $\gamma$ -oryzanol [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29 (9) : 1279–1284.