

大豆油酶法脱胶和硅胶吸附脱皂效果研究

宋二立¹,刘玉兰¹,鄂旭²,连四超¹

(1.河南工业大学粮油食品学院,郑州450001;2.美国PQ公司天津代表处,天津300042)

摘要:利用PLA₁脱除大豆毛油中的磷脂,再用硅胶吸附脱除大豆油中的残磷和残皂。以酶法脱胶后含磷量、硅胶吸附脱皂后的含磷量和含皂量为评价指标,研究酶法脱胶及硅胶吸附脱皂对大豆油脱胶脱皂效果的影响。结果表明:在大豆油pH 5.5~6、去离子水添加量3%、反应时间6~8 h的脱胶条件下,酶法脱胶效果随PLA₁添加量的增加而提高,PLA₁添加量分别为50、75、100 mg/kg时,脱胶大豆油中含磷量分别从566.36、538.02、562.76 mg/kg降至44.67、18.99、17.01 mg/kg,再添加油质量0.1%的SORBSIL R92硅胶,大豆油含磷量分别降至41.21、16.35、15.42 mg/kg,含皂量分别从37、23、14 mg/kg降至14、8、5 mg/kg。酶法脱胶后大豆油酸值和过氧化值有所升高,3个油样的酸值(KOH)平均升高0.63 mg/g,过氧化值平均升高0.007 g/100 g。硅胶吸附脱皂也造成大豆油酸值和过氧化值有所升高。

关键词:大豆油;PLA₁;酶法脱胶;硅胶吸附脱皂

中图分类号:TS224.6;TQ644.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)04-0007-04

Enzymatic degumming and soap removal by silica gel adsorption of soybean oil

SONG Erli¹, LIU Yulan¹, Eric E², LIAN Sichao¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2. PQ Corporation Tianjin Representative Office, Tianjin 300042, China)

Abstract: Using PLA₁ to remove phospholipid from crude soybean oil, then residual phosphorus and soap in soybean oil were removed by silica gel adsorption. Taking the phosphorus content after enzymatic degumming, the phosphorus content and soap content after silica gel adsorption as evaluation indicators, the effects of enzymatic degumming and the adsorption of silica gel were studied. The results showed that under the degumming conditions of soybean oil pH 5.5-6, dosage of deionized water 3% and reaction time 6-8 h, the effect of enzymatic degumming increased with the increase of dosage of PLA₁. When the dosages of PLA₁ were 50, 75 mg/kg and 100 mg/kg, the phosphorus content in degummed soybean oil decreased from 566.36, 538.02, 562.76 mg/kg to 44.67, 18.99, 17.01 mg/kg, respectively. Then adding 0.1% of SORBSIL R92 silica gel, phosphorus content in soybean oil decreased to 41.21, 16.35, 15.42 mg/kg, and soap content decreased from 37, 23, 14 mg/kg to 14, 8, 5 mg/kg, respectively. After enzymatic degumming, the acid value and peroxide value of soybean oil increased, and the acid value of three oil samples increased by 0.63 mgKOH/g on average, and the peroxide value increased by 0.007 g/100 g on average. The acid value and peroxide value of soybean oil increased after the adsorption of silica gel.

Key words: soybean oil; PLA₁; enzymatic degumming; soap removal by silica gel adsorption

收稿日期:2020-11-23;修回日期:2020-12-26

基金项目:“十三五”国家重点研发计划重点项目子课题(2016YFD0401405)

作者简介:宋二立(1995),女,在读硕士,研究方向为油料油脂加工新技术(E-mail)liuy17446@163.com。

通信作者:刘玉兰,教授,硕士(E-mail)liuy17446@163.com。

大豆毛油中含有的胶体杂质主要是磷脂,其含量为1.1%~3.5%^[1]。磷脂主要包括磷脂酰胆碱

(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰丝氨酸(PS)、磷脂酰肌醇(PI)、磷脂酰甘油(PG)、磷脂酸(PA)及溶血磷脂等,其中PC是含量最高的组分,其次是PI及PE。磷脂是人体细胞膜的基本成分,对人体的肝脏、血管、神经系统均有防护作用,具有很高的营养价值和医用价值^[2]。但在植物油精炼过程中,磷脂会影响油脂精炼的工艺效果,对成品油的储藏稳定性造成不良影响。因此,在油脂精炼过程中必须首先深度脱除磷脂类的胶溶性杂质。油脂脱胶最常用的方法是水化脱胶,但水化脱胶仅能脱除毛油中的水化磷脂(HP),即PC、PE、PS、PI类极性较强的磷脂成分,含有极性较弱基团的非水化磷脂(NHP)如磷脂酸等则无法通过水化脱胶除去。利用酶法脱胶将油脂中的NHP高效脱除是近年来受到广泛关注的新技术^[3]。余榛榛等^[4]阐述了磷脂酶C在酶法脱胶中的研究进展,俞乐等^[5]研究了大豆毛油磷脂组成对磷脂酶A₁深度脱胶的影响,徐振山等^[6]报道了磷脂酶C在大豆油脱胶中的应用实践,张泽栋^[7]研究了脂肪酶HL1232脱除大豆毛油磷脂的分子机制。此外,胡旭东等^[8]报道了磷脂酶A₁和磷脂酶C对沙棘果油脱胶的影响,刘丽娜等^[9]对磷脂酶Lecitase Ultra用于花生油脱磷工艺进行了研究,毛程鑫^[10]、汪增乾^[11]等对菜籽油酶法脱胶进行了研究,Jahani等^[12]采用响应面法对米糠油酶法脱胶条件进行了优化研究。

油脂中的皂实质是游离脂肪酸(毛油中自身含有或甘油酯水解形成或磷脂分解形成)和碱(如NaOH)反应生成的一种盐。GB/T 1535—2017《大豆油》中规定成品大豆油含皂量(以油酸钠计)应小于等于0.03%,成品油中含皂量高会影响油脂的透明度及口感。在常规的油脂精炼工艺中,油脂碱炼脱酸后残余的皂通过水洗和离心分离脱除,但水洗会产生较大量(占油脂质量的10%~15%)的工艺废水。因此,近年来无水脱皂受到关注^[13]。无水脱皂是利用吸附剂吸附脱除油脂中残皂的工艺技术,该工艺避免了对油脂的水洗和废水产生。王高林等^[14]研究了硅藻土和废白土对大豆油无水脱皂效果的影响,发现硅藻土的吸附效果优于废白土,但硅藻土的脱磷效果较差。宋云花等^[15]研究发现,废白土添加量0.5%,可将碱炼脱酸油中含皂量从500 mg/kg降低至25.3 mg/kg。黄昭先等^[16]研究认为无水脱皂与传统脱皂大豆油的理化指标无明显差异,但氧化稳定性略弱。美国PQ公司生产的SORBSIL硅胶被认为能有效吸附脱除油脂中皂类、磷脂和金

属离子等成分^[17]。为此,本文对大豆毛油酶法脱胶和硅胶吸附脱皂的综合工艺效果进行研究,旨在为油脂精炼技术的改进和发展提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆毛油,采样于大豆油加工企业精炼生产线;Lecitase® Ultra(PLA₁),Novozymes公司;SORBSIL R92硅胶,美国PQ公司;氢氧化钠、柠檬酸,均为分析纯。

H CJ-4E磁力搅拌水浴锅,常州朗越仪器制造有限公司;PHS-3C pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司;LD5-10型台式低速离心机,北京京立离心机有限公司;T6新世纪型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;Lovibond PFXi-880F高精度全自动色度仪,苏州赛力威仪器设备有限公司;Vortex Mixer XW-80A旋涡混合器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 大豆油酶法脱胶

准确称取400 g大豆毛油,置于500 mL烧杯中,水浴加热至50~55℃,按添加量700 mg/kg(以油质量计)加入质量分数为50%的柠檬酸溶液(280 mg),在500 r/min下搅拌反应1~1.5 h;再按添加量200 mg/kg(以油质量计)添加质量分数为4%的氢氧化钠溶液(80 mg),将pH调至5.5~6;然后添加3%的去离子水(提供PLA₁水解磷脂所需的油水界面)及添加量分别为50、75、100 mg/kg(以油质量计)的PLA₁,快速搅拌反应6~8 h,之后于4 500 r/min进行两次离心分离(每次10 min),取上层脱胶油,检测脱胶油的含磷量、含皂量、酸值、过氧化值。

1.2.2 酶法脱胶大豆油的硅胶吸附脱皂

将3个酶法脱胶油样品分别加热至85℃,添加油质量0.1%的硅胶,吸附反应30 min后,加热油脂至100℃以上,维持10 min,以便硅胶颗粒表面水分蒸发,使杂质包裹在颗粒中,之后过滤去除油样中的硅胶,检测硅胶吸附后油的含磷量、含皂量、酸值、过氧化值。

1.2.3 酶法脱胶和硅胶吸附脱皂大豆油的吸附脱色

对经酶法脱胶但未经硅胶吸附脱皂的大豆油及经酶法脱胶和硅胶吸附脱皂的大豆油分别进行白土吸附脱色。白土添加量为油质量的1%,脱色温度105℃,脱色压力0.95 MPa,脱色时间1.5 h,之后过滤除去白土,对脱色前后油脂的含磷量、含皂量、色泽进行检测,对比分析未经硅胶吸附脱皂直接白土

吸附脱色与预先硅胶吸附脱皂再白土吸附脱色的效果。

1.2.4 大豆油指标的测定

含磷量测定参照 GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》第一法钼蓝比色法;含皂量测定参照 GB/T 5533—2008《粮油检验 植物油脂含皂量的测定》;色泽测定参照 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》;酸值测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》。

2 结果与分析

2.1 酶法脱胶和硅胶吸附脱皂对大豆油中含磷量的影响

分别采用 50、75、100 mg/kg 的加酶量对大豆毛油进行酶法脱胶,之后再采用硅胶吸附脱皂,毛油中含磷量变化见图 1。

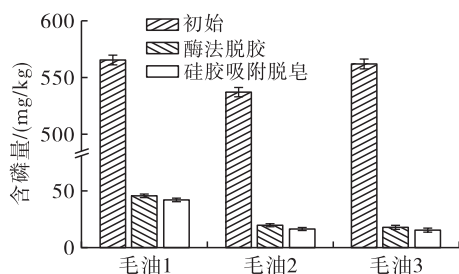


图 1 酶法脱胶和硅胶吸附脱皂对大豆油含磷量的影响

从图 1 可以看出,酶法脱胶前,3 个大豆毛油样品中含磷量分别为 566.36、538.02、562.76 mg/kg,对 3 个毛油样品分别采用 50、75、100 mg/kg 加酶量进行酶法脱胶后,含磷量对应降低至 44.67、18.99、17.01 mg/kg,脱除率分别为 92.11%、96.47%、96.98%,平均脱除率为 95.19%。随加酶量的增加,大豆油含磷量降低,但加酶量由 75 mg/kg 增加至 100 mg/kg 时,含磷量降幅减小。胡学烟等^[18]报道一般毛油中约有 135 mg/kg 的磷以 NHP 形式存在,无法通过水化脱胶除去。而 PLA₁ 能作用于磷脂的 Sn-1 位,生成 Sn-2 位酰基溶血磷脂^[19],极性增大,遇水可形成液态水合晶体,使之能通过水化脱胶除去,脱胶效果明显优于常规水化脱胶。从图 1 还可以看出,脱胶油再经硅胶吸附脱皂,油脂含磷量分别降至 41.21、16.35、15.42 mg/kg,含磷量虽有降低,但降幅很小。

2.2 酶法脱胶和硅胶吸附脱皂对大豆油中含皂量的影响

大豆毛油先经酶法脱胶再经硅胶吸附脱皂,毛油中含皂量的变化见图 2。

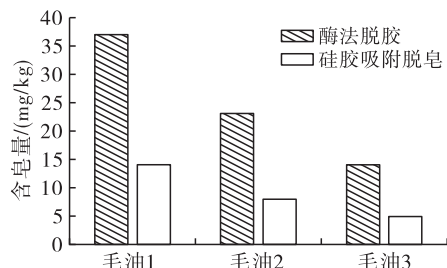


图 2 酶法脱胶和硅胶吸附脱皂对大豆油含皂量的影响

从图 2 可以看出,对 3 个大豆毛油样品分别采用 50、75、100 mg/kg 加酶量进行酶法脱胶,经酶法脱胶后大豆油的含皂量分别为 37、23、14 mg/kg,而大豆毛油中几乎不含皂,酶法脱胶油中的皂可能是在酶法脱胶的碱性前处理条件下,游离脂肪酸先与碱液进行皂化反应,生成少量的不溶于油脂的脂肪酸钠盐即皂^[20]。酶法脱胶油中含皂量的差别可能与不同加酶量有关,加酶量越多,含皂量越小。经硅胶吸附后含皂量分别降低至 14、8、5 mg/kg,硅胶吸附对皂的脱除率分别为 62.16%、65.22%、64.29%,对皂的平均脱除率为 63.89%。

2.3 硅胶吸附脱皂对大豆油吸附脱色效果的影响

采用相同的白土添加量,分别对酶法脱胶后未经硅胶吸附脱皂的大豆油、酶法脱胶后再经硅胶吸附脱皂的大豆油进行吸附脱色,脱色前后大豆油色泽的变化见表 1。

表 1 硅胶吸附脱皂对大豆油吸附脱色效果的影响

油样	色泽(25.4 mm 槽)
酶法脱胶油	R4, Y70
酶法脱胶脱色油	R2.3, Y70
硅胶吸附脱皂油	R4, Y70
硅胶吸附脱皂脱色油	R2.3, Y70

由表 1 可见,硅胶吸附脱皂处理对白土吸附脱色的效果基本无影响,这说明硅胶对大豆油脱色的能力是很弱的。但文献^[21]报道,先用硅胶预先脱胶脱皂,可减少白土吸附脱色过程对残留胶体杂质和残皂的优先吸附,对提高脱色效果和减少白土用量有利。本试验与文献报道的差异可能与待脱色大豆油色泽深浅及含杂量的不同有关。

硅胶吸附脱皂后大豆油色泽几乎没变化,说明硅胶对大豆油中的色素物质几乎没有吸附作用,这与刘宜锋等^[22]的结论一致。这可能是因为大豆油中天然色素多为脂溶性色素,属于弱极性物质,因此硅胶对大豆油中色素物质的吸附作用较弱。

2.4 酶法脱胶和硅胶吸附脱皂对大豆油酸值、过氧化值的影响

测定大豆毛油、酶法脱胶油、硅胶吸附脱皂油的

酸值和过氧化值,酶法脱胶和硅胶吸附脱皂对大豆油酸值和过氧化值的影响如表 2 所示。

表 2 酶法脱胶和硅胶吸附脱皂对大豆油酸值和过氧化值的影响

项目	大豆毛油			酶法脱胶油			硅胶吸附脱皂油		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#	1#	2#	3#
酸值(KOH)/(mg/g)	2.0	2.0	2.1	2.7	2.7	2.6	3.4	3.5	3.5
过氧化值/(g/100 g)	0.030	0.028	0.028	0.040	0.034	0.033	0.109	0.117	0.087

由表 2 可见,3 个大豆毛油样品经酶法脱胶后,酸值和过氧化值均有所升高,3 个油样酸值(KOH)平均升高 0.63 mg/g,过氧化值平均升高 0.007 g/100 g。这是因为 PLA₁ 可以将磷脂上的脂肪酸水解产生游离脂肪酸造成大豆油的酸值升高。此外,硅胶吸附脱皂也使大豆油酸值和过氧化值有所升高。

3 结论

本试验利用 PLA₁ 脱除大豆毛油中的磷脂,之后再硅胶吸附脱除大豆油中的残磷和残皂。结果表明,在大豆油 pH 5.5 ~ 6、去离子水添加量 3%、反应时间 6 ~ 8 h 的脱胶条件下,酶法脱胶效果随 PLA₁ 添加量的增加而提高,PLA₁ 添加量分别为 50、75、100 mg/kg 时,脱胶大豆油中含磷量分别从 566.36、538.02、562.76 mg/kg 降至 44.67、18.99、17.01 mg/kg,脱除率达到 92.11% ~ 96.98%;再添加油质量 0.1% 的 SORBSIL R92 硅胶进行吸附,大豆油含磷量分别降至 41.21、16.35、15.42 mg/kg,含皂量分别从 37、23、14 mg/kg 降至 14、8.5 mg/kg,硅胶吸附对皂的脱除率为 62.16% ~ 65.22%。酶法脱胶后 3 个油样酸值(KOH)平均升高 0.63 mg/g,过氧化值平均升高 0.007 g/100 g。硅胶吸附脱皂也使大豆油酸值和过氧化值有所升高。与常规的水化脱胶及水洗脱皂相比,酶法脱胶和硅胶吸附脱皂达到了预期指标,同时避免了脱胶过程中磷酸的使用及水洗脱皂过程工艺水的使用,油脂精炼综合效果提高。

参考文献:

[1] 刘玉兰. 油脂制取与加工工艺学[M]. 北京:科学出版社,2009.
 [2] 梁少华. 植物油料资源综合利用[M]. 南京:东南大学出版社,2009.
 [3] 李秋生,杨继国,杨博,等. 不同磷脂酶用于植物油脱胶的研究[J]. 中国油脂,2004,29(1):19-22.
 [4] 余榛榛,常明,刘睿杰,等. 磷脂酶 C 在酶法脱胶中的研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(7):19-22.
 [5] 俞乐,黄健花,王兴国,等. 大豆毛油磷脂组成对磷脂酶 A₁ 深度脱胶的影响[J]. 中国油脂,2018,43(12):25-28.

[6] 徐振山,郑有涛,刘宝珍. 磷脂酶 C 在大豆油脱胶中的应用实践[J]. 中国油脂,2017,42(11):152-153.
 [7] 张泽栋. 脂肪酶 HL1232 脱除大豆毛油中磷脂的分子机制研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.
 [8] 胡旭东,蔡永国,周勇,等. 磷脂酶 A₁ 和磷脂酶 C 对沙棘果油脱胶的影响[J]. 新疆农业大学学报,2019,42(6):431-437.
 [9] 刘丽娜,王洁,陶海腾,等. 磷脂酶 Lecitase Ultra 用于花生油脱磷工艺的研究[J]. 山东农业科学,2016,48(2):108-111.
 [10] 毛程鑫,李桂华,薛武军,等. 菜籽油酶法脱胶的研究[J]. 中国粮油学报,2016,31(8):75-79.
 [11] 汪增乾,包李林,熊巍林,等. 四级浓香菜籽油酶法脱胶工艺条件优化[J]. 中国油脂,2019,44(7):28-31.
 [12] JAHANI J M, ALIZADEH M, PIROZIFARD M, et al. Optimization of enzymatic degumming process for rice bran oil using response surface methodology[J]. Food Sci Technol, 2007,41(10):1892-1898.
 [13] 张云霄,杜宣利,杨帆,等. 油脂无水脱皂工艺的研究进展[J]. 中国油脂,2014,39(5):12-14.
 [14] 王高林,杨帆,杜宣利,等. 大豆油无水脱皂技术的研究[J]. 中国油脂,2014,39(2):17-20.
 [15] 宋云花,孙博,刘鑫,等. 响应面法优化无水脱皂工艺的研究[J]. 食品工业科技,2012,33(23):272-275,280.
 [16] 黄昭先,陈靓,王风艳,等. 无水脱皂大豆油氧化稳定性的评估[J]. 中国油脂,2020,45(5):128-131.
 [17] 刘玉兰,鄂旭,王璐阳,等. 专用硅胶在油脂精炼生产中的应用研究[J]. 中国油脂,2019,44(9):16-20.
 [18] 胡学烟,汪勇. 油脂中的非水化磷脂成因及去除方法的探讨[J]. 中国油脂,2001,26(1):29-31.
 [19] AOKI J, NAGAI Y, HOSONO H, et al. Structure and function of phosphatidylserine-specific phospholipase A₁ [J]. Biochim Biophys Acta, 2002, 1582(1):26-32.
 [20] 冀楠,熊昌武,肖俊川,等. 植物油酶法脱胶通用条件的研究[J]. 中国油脂,2016,41(2):9-12.
 [21] 周土芬,林静. 硅胶在食品工业中应用现状[J]. 福建轻纺,2013(10):38-42.
 [22] 刘宜锋,陈由强,游清来,等. 硅胶 L935 在植物油脱色中应用的研究[J]. 福建轻纺,2012(6):26-30.