

酶法脱胶在大豆油脱胶中的应用

李世磊¹,程倩¹,黄昭先¹,王鹏²,王翔宇¹,李万平³,王满意^{1,4},于雷²,王风艳¹

(1. 中粮营养健康研究院有限公司 营养健康与食品安全北京市重点实验室,老年营养食品研究北京市工程实验室,北京 102209; 2. 中粮油脂专业化公司生产部,北京 100020; 3. 中粮油脂工业(巢湖)有限公司,安徽 巢湖 238000; 4. 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心,南京 210023)

摘要:研究了PLA1酶法脱胶的影响因素,确定了实验室小试条件下PLA1酶法脱胶最佳工艺参数;并采用PLA1、PLC单酶脱胶以及PLC耦联PLA1双酶脱胶3种脱胶方式在不同批次大豆毛油上进行了小试验证。结果表明:PLA1酶法脱胶最佳工艺条件为酶添加量20 mg/kg、水添加量3%、搅拌速度500 r/min、反应温度55℃、反应时间2 h,在此条件下大豆毛油含磷量降至10 mg/kg以内;相对于水化脱胶,PLA1单酶脱胶得油率提升0.74~0.91个百分点,PLC单酶脱胶得油率提升0.70~0.84个百分点,双酶脱胶得油率提升1.34~1.89个百分点。经中试生产验证,PLA1和PLC单酶脱胶与水化脱胶相比得油率分别提升0.63个百分点和0.91个百分点。

关键词:酶法脱胶;PLA1;PLC;单酶脱胶;双酶脱胶;得油率;含磷量

中图分类号:TS225.1;TS224.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)10-0001-05

Application of enzymatic degumming on soybean oil degumming

LI Shilei¹, CHENG Qian¹, HUANG Zhaoxian¹, WANG Peng², WANG Xiangyu¹,
LI Wanping³, WANG Manyi^{1,4}, YU Lei², WANG Fengyan¹

(1. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition Food Research, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China;
2. Secretary Production Management Department COFCO Oils & Oilseeds, Beijing 100020, China;
3. COFCO Oils & Grains Industries (Chaohu) Co., Ltd., Chaohu 238000, Anhui, China;
4. Jiangsu Province Center of Cooperative Innovation for Modern Grain Circulation and Security, Nanjing 210023, China)

Abstract: The influencing factors of PLA1 enzymatic degumming were studied, and the optimal laboratory parameters of PLA1 enzymatic degumming were determined. Three degumming methods of PLA1, PLC and PLC combined with PLA1 double enzymes were tested on different batches of crude soybean oil. The results showed that the optimal conditions for the PLA1 enzymatic degumming were obtained as follows: enzyme dosage 20 mg/kg, water dosage 3%, stirring speed 500 r/min, reaction temperature 55℃ and reaction time 2 h. Under these conditions, the phosphorus content of soybean oil decreased to within 10 mg/kg. The oil yield increased respectively 0.74 - 0.91 percentage points by PLA1 enzymatic degumming, 0.70 - 0.84 percentage points by PLC enzymatic degumming, 1.34 - 1.89 percentage points by PLC combined with PLA1 enzymatic degumming. The pilot production showed that the oil yield

of PLA1 and PLC single enzymes degumming increased by 0.63 percentage points and 0.91 percentage points, respectively compared with water deyumming.

Key words: enzymatic degumming; PLA1; PLC; single enzyme degumming; double enzymes degumming; oil yield; phosphorus content

收稿日期:2020-10-27;修回日期:2021-05-07

基金项目:“十三五”国家重点研发计划资助项目(2016 YFD0401405)

作者简介:李世磊(1987),男,工程师,硕士,研究方向为油料油脂加工技术与产品开发(E-mail)lishilei@cofco.com。

通信作者:王风艳,高级工程师,博士(E-mail)wangfengyan@cofco.com。

脱胶是油脂精炼的一个重要工序,其目的是除去毛油中以磷脂为主的胶溶性杂质。传统的脱胶方法主要有水化脱胶、酸法脱胶等。随着油脂加工技术的不断发展,脱胶的目的不再仅仅局限于最大程度地降低油脂中的含磷量,还包括提高得油率、降低能耗、减少污染物排放等。近几年,在众多新型的脱胶方法中,酶法脱胶由于其得油率高、经济收益好、反应条件温和、污染物排放少、适用范围广等优势^[1-2],在国内得到了快速的应用和发展,如邦吉、嘉吉、益海嘉里等油脂加工企业,纷纷建立酶法脱胶生产线,并逐步应用到实际生产中。

目前,国内使用最为广泛的商品化磷脂酶是Novozymes开发的Lecitase Ultra[®] PLA1,其作用于磷脂Sn-1位的羧酸酯键,将磷脂水解为更为亲水的溶血磷脂和游离脂肪酸。PLA1的水解底物涵盖了植物毛油中4种常见的主要磷脂——磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰肌醇(PI)和磷脂酸(PA)^[3]。据报道,采用PLA1酶法脱胶,可以有效地将毛油的含磷量降至10 mg/kg以下^[4-6]。另一种使用较为普遍的商品化磷脂酶为DSM开发的Pruifine[®] PLC,其作用于磷脂Sn-3位的甘油磷酸酯键,将磷脂水解为甘二酯(DAG)和磷酸酯^[7]。PLC的水解底物相对较少,仅为磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)。基于PLC的脱胶原理,该酶一般不能够彻底脱除毛油中的磷脂^[8-12]。倘若先经过PLC酶法脱胶处理,再经PLA1酶法脱胶处理,则可以充分发挥两种酶的特点,从而获得更高的得油率。

目前,关于酶法脱胶的文献报道虽然很多,但是大多集中在新酶的开发和脱胶工艺条件的优化,少有对脱胶效果(脱胶油含磷量和得油率提高情况)的综合考察和厂试生产的报道。首先,本文就影响PLA1酶法脱胶效果的因素进行了研究,确定了实验室小试条件下PLA1酶法脱胶的最佳反应条件;其次,针对PLA1和PLC的脱胶机理,提出了得油率更高的双酶脱胶工艺;再次,比较小试条件下PLA1单酶脱胶、PLC单酶脱胶和PLC耦联PLA1双酶脱胶的脱胶效果(脱胶油含磷量和得油率提高情况);最后,进行了单酶脱胶的中试实验,以期为实际生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆毛油,由中粮集团提供。Lecitase Ultra[®] PLA1,诺维信(中国)生物技术有限公司;Purifine[®] PLC,帝斯曼(中国)有限公司;柠檬酸(分析纯)、氢

氧化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

Rct Basic 磁力搅拌器,IKA公司;ML4002/02 称量天平,Mettler Toledo公司;Milli-Q超纯水仪,Merck Millipore公司;Thermo Sorvall ST16R通用台式离心机,美国Thermo Fisher Scientific公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PLA1酶法脱胶工艺条件优化

称量300 g大豆毛油,加入0.065%柠檬酸,在一定反应温度和一定搅拌速度下反应30 min,加入适量NaOH使pH保持在4.5~5.5之间,加入适量的去离子水、PLA1酶,继续反应一定时间,随后升温至85℃灭酶活10 min,于4 000 r/min离心10 min,取上层油样检测含磷量。

1.2.2 不同脱胶方式脱胶

1.2.2.1 水化脱胶

称量300 g大豆毛油,升温至85℃,加入3%(9 mL)热去离子水,于500 r/min搅拌下反应30 min,将油样于4 000 r/min离心10 min,得脱胶油。

1.2.2.2 PLA1酶法脱胶

称量300 g大豆毛油,按1.2.1方法,在反应温度55℃、搅拌速度500 r/min、水添加量3%、PLA1添加量50 mg/kg下脱胶,灭酶活、离心后得脱胶油。

1.2.2.3 PLC酶法脱胶

称量300 g大豆毛油,加入3%去离子水和200 mg/kg PLC,于55℃、500 r/min下反应2 h,升温至85℃灭酶活10 min,然后于4 000 r/min离心10 min,得脱胶油。

1.2.2.4 PLC耦联PLA1双酶脱胶

称量300 g大豆毛油,按1.2.2.3方法用PLC酶脱胶后,再按1.2.2.3操作方法在不再加水的条件下用PLA1脱胶5 h,然后灭酶活、离心得脱胶油。

1.2.3 得油率计算

大豆毛油经过脱胶处理离心后,分别称量脱胶油质量(m_1)和油脚质量,用卡氏水分测定仪测定脱胶油水分含量(x),采用GB 5009.229—2016测定脱胶油的酸值(y)。得油率(S)按下式计算。

$$S = \frac{m_1 - m_1 \times x - y/200 \times m_1}{300} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4 含磷量和DAG含量测定

参照GB/T 5537—2008测定含磷量;参照AOCS Official Method Cd 11b-91测定DAG含量。

2 结果与讨论

2.1 PLA1酶法脱胶工艺条件的优化

2.1.1 酶添加量对脱胶效果的影响

在水添加量3%、搅拌速度350 r/min、反应温度

55℃的条件下,研究酶添加量对脱胶效果的影响,结果见图1。

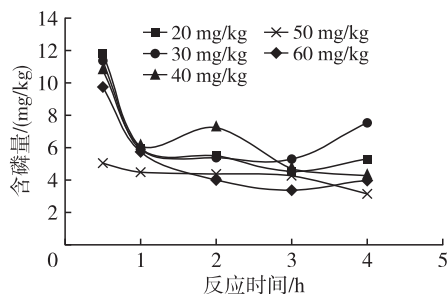


图1 PLA1添加量对脱胶效果的影响

从图1可以看出,当PLA1添加量为20 mg/kg、反应时间1 h时,含磷量即可降至10 mg/kg以内,达到物理精炼的要求,且随着反应时间的继续延长,含磷量变化不大。当PLA1添加量高达50 mg/kg和60 mg/kg时,在反应时间1 h时含磷量也降至10 mg/kg以内,符合物理精炼要求。综合考虑,PLA1添加量选择20 mg/kg。

2.1.2 水添加量对脱胶效果的影响

在PLA1添加量20 mg/kg、搅拌速度500 r/min、反应温度55℃的条件下,研究水添加量对脱胶效果的影响,结果见图2。

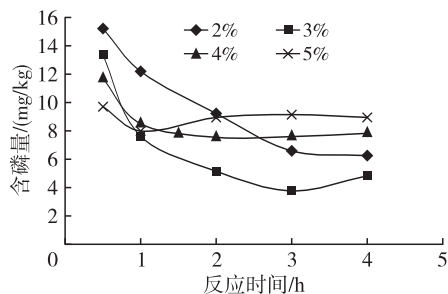


图2 水添加量对脱胶效果的影响

从图2可以看出,水添加量为2%时,磷脂脱除速度最慢,但随着反应时间的延长,含磷量明显减少,在反应时间为2 h时,含磷量降至10 mg/kg以内。水添加量过少,水油接触面积小,不利于PLA1充分与磷脂结合发挥其脱胶效果。当水添加量为5%时,在反应时间为0.5 h时磷脂脱除效果最佳,随着反应时间的继续延长,脱胶油中含磷量较为恒定,没有显著下降。水添加量过多,水油界面面积变大,水油界面上PLA1浓度降低,在反应后期PLA1与磷脂结合的概率也会相对降低,亦不利于PLA1在磷脂浓度较低的时候发挥脱胶效果;同时,水添加量过多也不利于节约生产成本。因此,水添加量选择3%。

2.1.3 搅拌速度对脱胶效果的影响

在PLA1添加量20 mg/kg、水添加量3%、反应

温度55℃条件下,研究搅拌速度对脱胶效果的影响,结果见图3。

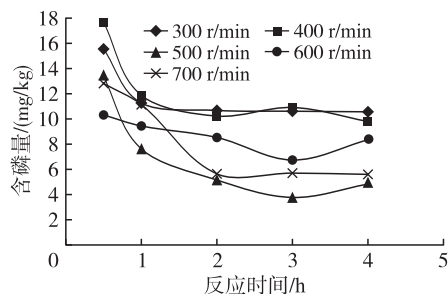


图3 搅拌速度对脱胶效果的影响

从图3可以看出,当搅拌速度为300、400 r/min时,含磷量在初期有较为明显的下降,但随着反应时间的延长,并没有降至10 mg/kg以内,没有达到物理精炼的要求。而搅拌速度高于500 r/min之后,脱胶效果明显提高,含磷量在反应时间为2 h时均降至10 mg/kg以内。而工业生产应用中,往往伴有高效混合或者高速剪切等工艺,以加强水油体系的混合,从而确保PLA1的反应效果。综合考虑,搅拌速度选择500 r/min。

2.1.4 反应温度对脱胶效果的影响

在PLA1添加量20 mg/kg、水添加量3%、搅拌速度500 r/min的条件下,研究反应温度对脱胶效果的影响,结果见图4。

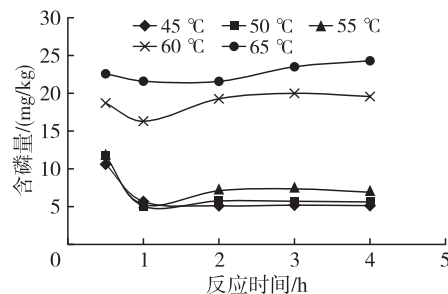


图4 反应温度对脱胶效果的影响

从图4可以看出,当反应温度为45~55℃时,含磷量在反应时间为1 h时下降明显,且随着反应时间的继续延长,含磷量基本保持在5 mg/kg左右,符合物理精炼的要求。而当反应温度在60℃及以上时,脱胶效果明显变差,且65℃下的脱胶效果明显差于60℃。因此,PLA1在45~55℃范围内均可发挥良好的脱胶效果,最终选择反应温度为55℃。

综上所述,实验室小试条件下大豆毛油最佳脱胶工艺条件为PLA1添加量20 mg/kg、反应温度55℃、搅拌速度500 r/min和水添加量3%,在最佳条件下反应2 h,大豆毛油的含磷量降至10 mg/kg以内。

2.2 不同脱胶方式在不同批次毛油上脱胶效果的比较

2.2.1 PLA1 单酶脱胶效果

按 1.2.2.2 方法,对 3 批大豆毛油进行了 PLA1 单酶脱胶效果研究,结果见表 1。由表 1 可知,经 PLA1 单酶脱胶后,大豆毛油 1 和 2 含磷量均降至 10 mg/kg 以内,达到物理精炼的要求,而大

豆毛油 3 含磷量降至 12 mg/kg,未降至 10 mg/kg,这种现象在实际生产中也是真实存在的^[7,9],可能与该批次大豆毛油中磷脂组分有关,从而影响了 PLA1 脱胶效果^[7]。相比水化脱胶,PLA1 单酶脱胶 3 批大豆毛油得油率分别提高了 0.82、0.74、0.91 个百分点。

表 1 单酶脱胶和双酶脱胶对不同批次大豆毛油的脱胶效果

样品	毛油含磷量/ (mg/kg)	得油率提高/百分点			脱胶油含磷量/(mg/kg)		
		PLA1 单酶	PLC 单酶	双酶	PLA1 单酶	PLC 单酶	双酶
大豆毛油 1	386	0.82	0.73	1.38	4	68	9
大豆毛油 2	393	0.74	0.70	1.34	7	92	11
大豆毛油 3	688	0.91	0.84	1.89	12	90	21

注:得油率提高是与水化脱胶方式相比。下同

2.2.2 PLC 单酶脱胶效果

按 1.2.2.3 方法,对 3 批大豆毛油进行了 PLC 单酶脱胶效果研究,结果见表 1。

由表 1 可知,经 PLC 单酶脱胶后,3 批大豆毛油的得油率分别提高了 0.73、0.70、0.84 个百分点,脱胶油含磷量分别降至 68、92、90 mg/kg,脱胶效果较差。

2.2.3 PLC 耦联 PLA1 双酶脱胶效果

为了进一步提高得油率,小试开展了双酶脱胶的研究,PLA1 单酶脱胶与双酶脱胶对脱胶油中含磷量和 DAG 含量的影响分别见图 5 和图 6。

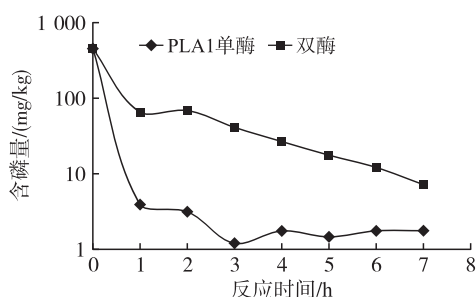


图 5 单酶脱胶和双酶脱胶含磷量变化

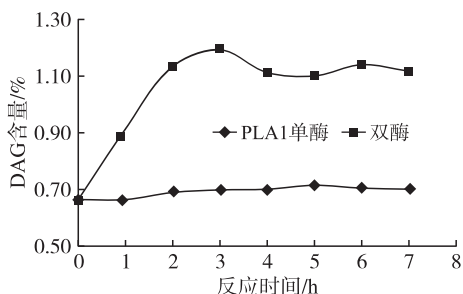


图 6 单酶脱胶和双酶脱胶 DAG 含量变化

从图 5、图 6 可以看出,PLC 耦联 PLA1 双酶脱胶可将含磷量控制在 10 mg/kg 以内。两种脱胶方式相比,PLA1 单酶脱胶所用时间更短,而双酶脱胶

DAG 含量更高。PLA1 单酶脱胶过程中,DAG 含量始终没有明显的增加,而双酶脱胶 DAG 含量在 PLC 脱胶阶段不断上升,在 PLA1 脱胶阶段没有明显增加。

将 PLA1 单酶脱胶和 PLC 耦联 PLA1 双酶脱胶在 3 批不同大豆毛油上进行脱胶效果的比对,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出:从脱胶油含磷量看,PLA1 单酶脱胶后大豆毛油 1 和 2 的含磷量均降至 10 mg/kg 以内,双酶脱胶仅大豆毛油 1 的含磷量降至 10 mg/kg 以内,双酶脱胶效果比 PLA1 单酶脱胶效果差,可能是因为 PLC 脱胶后,PLA1 作用底物发生了变化所致;从得油率提高情况来看,双酶脱胶得油率提高值明显高于 PLA1 单酶脱胶,分别提高 0.56、0.60、0.98 个百分点。双酶脱胶提高的得油率源于 PLC 水解释放了更多的 DAG^[4,12],对 DAG 含量的检测结果也验证了该结论(见图 6),双酶脱胶比 PLA1 单酶脱胶 DAG 含量增加约 0.4 个百分点。

2.3 酶法脱胶在大豆油生产上的中试应用

为验证酶法脱胶技术在大豆油生产中的应用效果,本研究开展了中试验证实验,中试规模为每批次约 500 t 大豆毛油(含磷量 756 mg/kg),分别按 1.2.2.1、1.2.2.2、1.2.2.3 方法脱胶,结果见表 2。

表 2 PLA1 和 PLC 在大豆油生产中的中试应用

项目	水化脱胶	PLA1 单酶脱胶	PLC 单酶脱胶
得油率/%	96.99	97.62	97.90
得油率提高/百分点	-	0.63	0.91
含磷量/(mg/kg)	46	29	28

从表 2 可以看出,PLA1 和 PLC 单酶脱胶较水化脱胶均表现出了更优的脱胶效果。其中,PLC 单

酶脱胶得油率最高,为 97.90%,其次为 PLA1 单酶脱胶,得油率为 97.62%,最后是水化脱胶,得油率为 96.99%,PLC 和 PLA1 单酶脱胶得油率相比水化脱胶分别提升 0.91、0.63 个百分点。在磷脂脱除效果方面,PLC 脱胶效果优于 PLA1、水化脱胶,脱胶后含磷量为 28 mg/kg。在中试生产中,PLA1 单酶脱胶效果明显没有达到实验室小试的效果,脱胶后含磷量依旧较高,得油率低于 PLC 单酶脱胶得油率。主要原因是进行 PLA1 单酶脱胶实验室小试与水化脱胶和 PLC 单酶脱胶为同批次美豆,而中试实验时由于原料不足换为阿根廷大豆,原料的差异对脱胶结果产生了较大影响。此外,由于场地设备受限,本次中试并没有对双酶脱胶进行验证实验。

3 结论

本文系统地研究了酶添加量、水添加量、搅拌速度和反应温度对 PLA1 酶法脱胶效果的影响,确定了实验室小试条件下 PLA1 最佳脱胶工艺参数。在 PLA1 添加量 20 mg/kg、水添加量 3%、搅拌速度 500 r/minh 和反应温度 55℃ 条件下脱胶 2 h 可以有效脱除大豆毛油中的磷脂,大豆毛油含磷量降至 10 mg/kg 以内。PLA1 单酶脱胶较水化脱胶得油率提升 0.74~0.91 个百分点。同时,研究了 PLC 单酶脱胶和 PLC 耦联 PLA1 双酶脱胶。相比 PLA1 单酶脱胶,双酶脱胶可发挥 PLC 的优势,将 PC 和 PE 转化为 DAG,从而有更高的得油率。而实际生产中,酶法脱胶的应用还需要依据产品的定位,结合脱胶效果和经济效益作出综合评估,考察其实用性。另外,中试结果表明,酶法脱胶较水化脱胶有更高的得油率。尽管 PLA1 中试实验没有将含磷量降至 10 mg/kg 以内,但也提醒我们在实际生产中要根据不同批次原料的特性,及时作出生产调整,才能有好的脱胶效果。

参考文献:

- [1] DAYTON C L G, STALLER K P, BERKSHIRE T L. Process for improving enzymatic degumming of vegetable oils and reducing fouling of downstream processing equipment: US20070134777A1 [P]. 2013-04-10.
- [2] DIJKSTRA A J. Enzymatic degumming [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2010, 112(11):1178-1189.
- [3] DAYTON C, GALHARDO F, BARTON N, et al. Oil degumming methods: US20130011887A1 [P]. 2015-06-02.
- [4] JIANG X, CHANG M, JIN Q Z, et al. Application of phospholipase A1 and phospholipase C in the degumming process of different kinds of crude oils [J]. Process Biochem, 2015, 50(3):432-437.
- [5] SAMPAIO K A, ZYAYKINA N, WOZNIAC B, et al. Enzymatic degumming: degumming efficiency versus yield increase [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2015, 117(1): 81-86.
- [6] 杨博,杨继国,孟庆博,等. Lecitase Novo 用于大豆油脱胶的研究 [J]. 中国油脂, 2003, 28(9):19-21.
- [7] DIJKSTRA A J. Recent developments in edible oil processing [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2009, 111(9): 857-864.
- [8] 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.
- [9] 杨亚济. 大豆油酶法脱胶应用实践 [J]. 中国油脂, 2016, 41(8):107-109.
- [10] 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.
- [11] 熊昌武,冀楠,肖俊川,等. 酶法脱胶在工厂中的应用实例 [J]. 中国油脂, 2016, 41(1):109-112.
- [12] 蒋晓菲. 磷脂对食用油品质的影响及酶法脱胶技术的研究 [D]. 江苏 无锡:江南大学, 2015.

· 信息 ·

声明

本公司与迈安德集团有限公司侵害著作权及不正当竞争纠纷一案,因我司在公司的中、英文网站上分别使用了迈安德集团的简介、产品图片和项目业绩,侵犯了迈安德集团有限公司的著作权,构成不正当竞争,给其造成了不良影响。为此,我公司深表歉意,为消除影响,特此声明。

河南远洋智能科技有限公司

2021年10月