

植物油脱胶研究进展

高荫榆, 郭磊, 丁红秀, 宋洪生
(南昌大学 食品科学教育部重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要: 本文在总结传统脱胶方法的基础上, 着重讲述了近年来发展迅速的两种脱胶方法: 膜分离脱胶和酶法脱胶。随着对脱胶技术研究的不断成熟和完善, 这两种方法逐渐被研究机构和企业认可, 市场发展前景广阔。

关键词: 脱胶; 膜; 酶

Development Review on Vegetable Oil Degumming

GAO Yin-yu, GUO Lei, DING Hong-xiu, SONG Hong-sheng
(The Key Laboratory of Food Science, Ministry of Education, Nanchang University,
Nanchang 330047, China)

Abstract: This article summarized traditional degumming methods, and studied two degumming methods which have been developing rapidly: membrane degumming and enzyme degumming. With the research in progress, the two advanced methods have been accepted gradually by research institutions and enterprises. The prospect of market development would be even better.

Key words: degumming; membrane; enzyme

中图分类号: TS224

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)09-0268-03

脱胶是植物油精炼中一步非常重要的工序, 脱胶效果的好坏直接影响到精炼的效率和产品的质量。脱胶不完全则会加重脱色的负担, 增加脱色剂的消耗, 并造成过滤困难, 严重时还会造成设备结焦等, 影响油脂的质量和精练的经济效益。

毛油中的胶质主要是磷脂, 所以“脱胶”也称“脱磷”。其他胶质还有蛋白质及其分解产物, 黏液质以及胶质与多种微量金属(Ca、Mg、Fe、Cu)形成的配位化合物和盐类。胶质的存在不仅影响油的品质和贮藏稳定性, 而且会在后续的碱炼脱酸工序中乳化, 增加炼耗和用碱量^[1]。

成品油中高含量磷脂往往伴随着较多的金属离子, 造成成品油酸败和回色现象, 影响油脂的质量。

植物油脱胶是利用胶溶性杂质的亲水性和在介质作用下使不水化的胶质转化成可水化胶质的原理, 使胶溶性杂质吸水膨胀, 凝聚并分离出来。

1 植物油的脱胶方法

1.1 传统的脱胶方法

1.1.1 水化脱胶

水法脱胶是利用磷脂等胶质的亲水性, 在搅拌下将

热水加入油中, 使磷脂吸水膨胀凝聚, 膨胀后的油脂能吸附油脂中的其他胶质, 使胶质在油中的溶解度降低, 经自然沉降与油分离。为了加速胶团的沉降及增加胶团的凝聚, 可加入一定量的稀碱进行水化脱胶, 这样既可以降低油中游离脂肪酸的含量, 又可以使形成的少量皂基凝聚胶质, 从而加快了胶团的沉降速度。另外皂基的存在对色素的吸附也起一定的作用, 低温可以降低磷脂在油脂中的溶解度^[2]。

水化脱胶只能除去水合性磷脂, 而非水合性磷脂却很难脱除, 水化脱胶后的油脂一般仍含有 80~200mg/kg 的磷^[3]。

1.1.2 简单酸法脱胶

简单酸法脱胶是目前植物油精炼中比较常用的脱胶方法。先将毛油加热到 80~90℃, 然后与 0.05%~0.20% 磷酸或柠檬酸溶液充分混合后, 滞留反应 5~20min, 再加入 1%~5% 的水, 剧烈混合后再分离。此外, 还有一种称为干法脱胶的工艺^[4,5], 它是将简单酸法处理后的油降温至 30℃ 后直接进入脱色工段, 利用吸附剂的吸附作用将油脂中的胶质与色素物质一起脱除。这些方法比较适合一些磷脂含量低(小于 200mg/kg)的油脂, 如棕榈油、棕榈仁油、椰子油和动物油脂等。对于其他种类

收稿日期: 2006-04-28

作者简介: 高荫榆(1940-), 女, 教授, 研究方向为食物(含生物)资源开发利用。

的含磷量高的油脂,在多数情况下其脱胶效果达不到物理精炼的要求。

国外研究者^[6]研究了用酸法去除向日葵油中胶质,分别选用了以磷酸、柠檬酸、磷酸和柠檬酸的混合物(比例1:1)为酸性调节剂,对其脱胶动力学进行了分析。试验分别在60、70和80℃条件下进行,酸加入量均为油重的2.5%,跟踪测量粗油表面磷脂等胶质的含量。结果表明,将磷脂含量降至0.05mg/kg以下时,在60℃下分别加入磷酸和柠檬酸进行脱胶,均需35min,而混酸仅需25min。在70℃下,柠檬酸的脱胶速度明显高于磷酸和混酸,加入柠檬酸仅用25min即可达到要求,而其他两者均需35min。在80℃下单独加入柠檬酸或磷酸的脱胶速度和效果明显优于混酸,前两者仅需15min就能把表面磷脂含量降到远低于0.05mg/kg,而混酸需要35min。

1.2 膜过滤脱胶

在脱除油脂中的胶质时,考虑最多的是降低能耗和减少抛除,在过去十几年里,人们努力研究高效的膜分离技术,从而使其得到迅速发展。膜过滤主要是以压力为驱动力,根据分子量或粒子大小将不同成分分离,其分离还与被分离物与膜表面的相互作用及混合物中其他组分的性质有关,分离效果还与膜的组成、分离温度、压力和流速等因素有关。

国外的研究者^[7]利用自己制备出的三种膜(Microdyne polypropylene tube membrane、Mavibran SP015A flat-sheet membrane、Mavibran FP055A flat-sheet membrane)。先用蒸馏水洗涤薄膜,去除表面杂质,然后用纯溶剂润湿消除表面的极性。将大豆油粗过滤后,在40~60℃,压力200~500kPa,将粗油以流速0.3~0.5m³/h通过薄膜。用SP015A能去除70%~77%的磷脂,向油中加入少量水后,磷脂去除率能达97%。

为了提高过滤效率,有研究者^[8]以环己烷等为基体制得的高选择性的非水性膜,用该膜脱除混合油中的胶质时的流量更大,选择性更高。他们将改进的DS-7高分子膜与未改进的AN03膜脱除粗植物油中胶质的效果进行比较,并考察了过程压力、温度、进料速度和体积浓度等因素对膜过滤通量和脱除效果的影响;结果表明在压力为300kPa、温度40℃和进料速度200L/h条件下,用DS-7高分子膜过滤植物油的流量为26.8L/m²·h时,其磷脂去除率达99.6%,还能有效去除油中的色素,而且膜中的污垢对过滤效果的影响很小。该工艺的优势是能耗小、提纯率高,不需要碱炼中和、不产生皂脚和废水,废物排出量最小;在工业应用中具有经济优势,前途广阔。

超滤脱胶的主要优点是:简化精炼工艺。超滤脱胶可以取代传统的水化脱胶和碱炼两个工序。减少

能量消耗,大大降低生产成本。据估计仅仅在美国,如果采用膜分离技术用于油脂精炼,每年可以节省(15~22)×10¹²KJ的能量,约合40~60亿kW·h的电。膜分离工艺和碱炼工艺相比,中性油炼耗损失下降75%。

减少精炼废水。因为没有碱炼工序,这种新工艺产生的废水量很少,而且废水的COD值很低,很容易达标排放,保护环境。节省脱色吸附剂的用量。因为超滤可以除去大部分色素物质,使得脱色工艺所需要的吸附剂的用量下降。如果这些优点和节省设备投资、利用磷脂等副产品综合起来考虑,它可以显著地油脂企业的经济效益。毫无疑问,如果这项技术真正应用到食用油工业,那将是一个革命性的创新^[8,9]。

2020年中国植物油料加工和油脂加工技术研究发展规划意见中的研发重点及方向的内容中,特别突出膜分离技术在油脂工业中的应用研究。用膜分离进行油脂水化脱胶,用膜分离对油脂浸出中混合油分离溶剂来替代混合油的蒸发与汽提,回收溶剂,节能降耗^[10]。

1.3 酶法脱胶

植物油的酶法脱胶主要利用的是磷脂酶。根据磷脂酶与磷脂的作用位点的差异可以将其分为磷脂酶A₁、磷脂酶A₂、磷脂酶C和磷脂酶D₄种,其中磷脂酶A₁和磷脂酶A₂能应用于植物油脱胶,它们能特异性的水解磷脂的1位或2位脂肪酸链而生成相应的溶血磷脂,而溶血磷脂具有很强的亲水性,通过水合作用可以将磷脂方便地除去。近年来,磷脂酶A₁日益受到研究者的关注,特别是微生物来源的磷脂酶A₁可以采用发酵的方法大规模生产以后,对磷脂酶A₁应用于植物油脱胶的研究越来越深入^[11~14]。Novozymes公司先后推出了两种实现产业化生产的磷脂酶A₁:Lecitase Novo和Lecitase Ultra。本研究主要就Novozymes公司提供的3种商品化的磷脂酶(磷脂酶A₂:Lecitase 10L;磷脂酶A₁:Lecitase Novo和Lecitase Ultra)运用于不同种类植物油的脱胶效果进行了比较,从而筛选出适宜于工业化应用的酶种,为酶法脱胶的大规模应用打下基础。

新型磷脂酶Lecitase Ultra用于植物油精炼脱胶,提供了经济节约、高效稳定、绿色环保的具有国际领先水平的脱胶方法。研究者^[15]首先就Lecitase Ultra在菜籽油脱胶中的应用做了研究,结果表明:对于初始含磷量为150.6mg/kg的菜籽油,经过Lecitase Ultra的作用磷含量降至10mg/kg以下,完全满足精炼工艺的要求。应用表面响应法做进一步优化研究后可知,在各种因素中,加酶量对脱胶效果的影响最大,反应体系pH值的影响也比较大,而温度的影响不大;经过优化的反应条件为:加酶量29.74mg/kg、pH4.87、温度48.2℃,在此条件下油样的磷含量在5mg/kg以下,脱胶效果很好,并且还得到了一个能比较好的预测脱胶效果的二次模型

方程,为以后Lecitase Ultra在大规模菜籽油脱胶中的推广提供直接的参考依据。

国内某些研究机构已经应用酶法脱胶对各种来源的国产植物油进行大量试验^[16~18],结果证明,酶法脱胶对不同质量的毛油具有相当强的适用性,对于国产的大豆油和菜子油,实验基本上都可以使脱胶油的含磷量低于10mg/kg,酶法脱胶同样也适用于葵花籽油、玉米油、米糠油等多种植物油。

酶制剂在油脂行业的应用相对于其他粮食加工业来说,虽然起步较晚,但其发展的势头和潜力非常巨大。随着粮食市场的国际化和经济化,市场竞争带动了对技术进步的迫切需求。比如,目前不少单位正在研究磷脂的深加工,这对提高企业产品的附加值和经济效益有重大的意义,但是有一点常常容易被忽略,那就是磷脂的进一步精制之前的脱胶过程或粗磷脂的制取过程。实际上,获得纯度高、水溶性好、易于进一步加工的粗磷脂是下一步进行磷脂精制的因素和前提条件,传统的脱胶方法得到的粗磷脂不易满足这些条件,而酶法脱胶工艺正好为我们提供了一个合适的解决方案^[19]。

2 结 论

由于胶质的去除在油脂精练中占有重要地位,渐渐被人们认识,因此,近年来在这方面的研究取得一定成果。但仍需对脱胶工艺做进一步优化提高、脱胶废水的处理、缩短脱胶时间的研究,为尽快实现工业自动化以减少人力及能源消耗等。植物油脱胶工艺研究还有待我们进一步努力,以便更好的应用到工业化大生产中。

参考文献:

[1] 倪培德. 油脂加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 12.

- [2] 韩惠芳, 崔英德, 蔡立彬. 油脂中胶质的去除[J]. 粮油加工与食品机械, 2003, (4): 40-42.
- [3] 杨继国, 杨博, 林伟铁. 植物油物理精炼中的脱胶工艺[J]. 中国油脂, 2004, 29(2): 7-10.
- [4] Y H Hui. 徐生庚, 裴爱泳, 译. 贝雷: 油脂化学与工艺学(第四册)[M]. 北京: 中国轻工出版社, 2000.
- [5] Veronique Gibon, Alain Tirtiaux. Removal of gums and waxes[J]. Inform, 2000, (11): 524-535.
- [6] Pan L G, Tomas M C, Anon M C, et al. A kinetic study of phospholipid extraction by degumming process in sunflower seed oil[J]. 2000, 77(12): 1273-1276.
- [7] Andras Koris, Gyula Vatai. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration[J]. Desalination, 2002, (148): 149-153.
- [8] Lin L, Rhee K C, Koseoglu S S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 134: 101-108.
- [9] Koseoglu S. Advantages of membrane degumming—real or imagined? [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002, 104: 317-318.
- [10] 中国粮油学会油脂专业分会. 中国油脂[J]. 2004, 29(1): 5-9.
- [11] Loeffler F, Plainer H, Sproessler B. Vegetable oil enzymatic degumming process by means of Aspergillus phospholipase[P]. US: 6001640, 1999.
- [12] Clausen I G, Patkar S A, Borch K, et al. Method for reducing phosphorus content of edible oil [P]. US: 6103505, 2000.
- [13] Hasi da M, Tsutsumi N, Halkier T, et al. Acid phospholipase, production and method using thereof [P]. US: 6127137, 2000.
- [14] Roy S K, Rao B V S K, Prasad R B N. Enzymatic degumming of rice bran oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79: 845-846.
- [15] 杨继国, 杨博, 李秋生, 等. 新型磷脂酶Lecitase Ultra用于菜籽油脱胶的研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(12): 31-34.
- [16] 杨继国, 杨博, 孟炯, 等. 新型磷脂酶Lecitase Ultra用于大豆油脱胶的研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(10): 10-13.
- [17] 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.
- [18] 杨博, 王宏建. 经济环保的酶法脱胶技术[J]. 中国油脂, 2004, 29(3): 21-23.
- [19] 王旋. 新型酶制剂Lecitase Novo在植物油脱胶上的应用[A]. 中国粮油学会第二届学术年会论文选编[C].



信 息

科学家培育出能产硬壳蛋的母鸡

据《苏格兰人报》4日报道,苏格兰科学家已经研制出母鸡新品种,能产下硬壳鸡蛋,这解决了鸡蛋的运输和保存难题。

培育出克隆羊“多利”的英国罗斯林研究所专家表示,他们发明了一套选择性繁殖母鸡的方法,它们产下的鸡蛋拥有坚硬的外壳。专家声称,英国家禽业每年因损坏蛋而损失1700万英镑,这套新方法将改变这一现状。科学家为了研制新型母鸡,同英国格拉斯哥兽医学院和比利时鲁文大学的研究人员进行了密切合作。在研究过程中,他们发现了一种联系母鸡和鸡蛋外壳厚度的基因,这使他们排除产下拥有最薄外蛋壳的母鸡,同时繁殖产下最硬蛋壳的母鸡新品种。他们甚至发明了一项准确预报鸡蛋破裂可能性的测试。

负责这项研究的罗斯林研究所伊恩·都尼博士表示,它对消费者和家禽业都有利。家禽业在把鸡蛋推向消费者前常常损失10%的鸡蛋。都尼还说:“破裂不仅造成资金损失,还增加鸡蛋感染病毒的危险。如果消费者吃了携带疾病的鸡蛋,显然会损害身体。”