(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102936533 B
(45)授权公告日 2014.04.09

(21)申请号 201210474748.6
(22)申请日 2012.11.21
(73)专利权人 江苏大学
地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路301号
(72)发明人 王亮 梅琳 李倩倩 徐希明 余江南
(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200
代理人 楼高潮
(51)Int.Cl.
C11B 3/00(2006.01)
(56)对比文件
RU 2051686 C1,1996.01.10, 全文.
CN 102212417 A,2011.10.12, 权利要求1和3.
王永华,等. 新型磷脂酶用于米糠油酶法脱胶的研究.《中国油脂》.2004, 第29卷(第12期), 第24-27页.
宋宝生,等. 水飞蓟籽油及其制取工艺.《中国油脂》.1999, 第24卷(第2期), 第53-54页.
审查员 舒翔

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种酶法脱胶精制水飞蓟籽油的方法

(57)摘要

本发明公开了一种酶法脱胶精制水飞蓟籽油的方法,涉及油脂的精炼技术领域。包括以下步骤:水飞蓟籽经压榨或浸出方法制得水飞蓟毛油,利用悬浮杂质与油脂的密度不同,在自然静置状态下,或将水飞蓟毛油于50℃干燥箱内保持1h,使杂质与油脂分离,过滤,制得毛油。采用磷脂酶对水飞蓟毛油进行脱胶处理,然后进行脱酸、脱色、脱臭,得到精制水飞蓟籽油。本发明的酶法脱胶方法解决了水飞蓟籽油精炼的关键技术,使得脱胶后水飞蓟籽油中磷脂含量显著降低,脱胶效率高,反应条件温和,能耗低,易于控制。使用硅胶作为吸附剂进行脱色脱臭处理,避免了传统工艺中的高温真空脱色和高温真空脱臭处理,减少了水飞蓟籽油中有效成分的损失,缩短了工艺流程。

CN 102936533 B

1. 一种酶法脱胶精制水飞蓟籽油的方法，其特征在于按照下述步骤进行：

（1）水飞蓟籽经压榨或浸出方法制得水飞蓟毛油，然后除去水飞蓟毛油中的杂质；

（2）将毛油加热至 70~80℃，按照 0.12mL/100g 毛油的用量比加入同样温度的以质量与体积比计为 45% 柠檬酸溶液，在 500r/min 机械搅拌下维持 20~30min；将毛油温度降至 50~55℃，加入以质量与体积比计为 4% NaOH 溶液调节 pH 至 5~5.3；加入磷脂酶，保温搅拌，分离除去胶溶性杂质，得到脱胶油；

（3）水浴加热（2）步骤中所得的脱胶油至碱炼初温 40℃，搅拌条件下加入计算量的 NaOH 溶液，缓慢升温至 60℃，30min 后停止搅拌，观察油皂分离情况，有明显分离现象时，分离去除皂脚，得到脱酸油；

（4）加热（3）步骤中所得的脱酸油至 75℃，加入占脱酸油质量 10% 的同温度去离子水，搅拌 20~30min，12000r/min 离心 20min，向所得水相中加入质量与体积比 1% 酚酞指示剂检验，不变红时表明油中的碱液和皂脚已除净；然后将油置于真空干燥箱内，0.1MPa、90~95℃下干燥 20min；

（5）加热（4）步骤中所得的毛油至 70~80℃，加入一定量的硅胶颗粒，搅拌 0.5~1h，进行脱色脱臭处理；有明显分离现象时，离心分离，得到精制水飞蓟籽油；

其中步骤（1）中所述的除去水飞蓟毛油中的杂质是指利用悬浮杂质与油脂的密度不同，在自然静置状态下，使杂质与油脂分离，或者将水飞蓟毛油置于 50℃干燥箱内保持 1h，使杂质与油脂分离后，制得毛油；

其中步骤（2）中所述的磷脂酶为 Lecitase® Ultra；

其中步骤（3）中所述的 NaOH 溶液的浓度以质量与体积比计为 10~13%，碱液总用量为理论碱量与超碱用量之和，理论碱量为根据毛油酸值计算得到的中和游离脂肪酸所需的碱液用量，超碱用量为毛油质量的 0.1~0.3%；

其中所述酶法脱胶中所选用的磷脂酶用量为 80~120mg/kg 毛油，酶反应温度为 50~55℃，反应时间为 4~8h；

其中步骤（5）中所述加入的硅胶颗粒直径为 0.05~2μm，添加量为毛油质量的 1~3%；其中步骤（2）中所述的磷脂酶为微生物发酵法制备的磷脂酶。

一种酶法脱胶精制水飞蓟籽油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种植物油脂加工工艺，具体地说涉及一种水飞蓟籽油的精制方法。

背景技术

[0002] 水飞蓟籽油为菊科草本植物水飞蓟 (Silybum marianum(L.)Gaertn) 的成熟果实中的脂肪油，约占干燥果实总重的 30% 左右，富含棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、油酸和亚油酸等多种脂肪酸，以及蛋白质、氨基酸、脂肪、维生素和微量元素等成分，其营养价值与豆油相等。由于水飞蓟籽油中油酸和亚油酸等多不饱和脂肪酸含量较高，具有降低胆固醇、降低血脂、抑制血栓形成、防止动脉粥样硬化、以及防止脂肪肝、抗结核的功效，在食品、医药及工业领域具有显著的开发利用前景。国外一些国家很早就有人食用。

[0003] 水飞蓟籽经冷榨或浸出方法得到的水飞蓟籽油是提取水飞蓟素的副产品，虽然其油酸、亚油酸等必需脂肪酸含量较高，但杂质成分复杂(如磷脂含量高)，并且提取得到的毛油酸值较高、颜色较深、异味较重，天然油脂的这些缺点，不但影响油品的质量还影响油品的外观。但是由于水飞蓟籽油的精炼工艺研究落后，目前我国水飞蓟油的利用率低，在工业提取中水飞蓟毛油被大量废弃。要获得食用水飞蓟籽油，就必须对毛油进行精炼，经过滤、脱胶、脱酸、脱色、脱臭等精炼工艺除去毛油中影响油脂的食用价值和安全贮藏的杂质。

[0004] 脱胶是水飞蓟籽油精炼过程中的一道重要工序，是指脱除毛油中胶溶性杂质的精炼步骤，这些胶溶性杂质主要是磷脂和与磷脂结合的钙、镁、铁微量金属及其它杂质。目前水飞蓟籽油在脱胶方法方面研究较少，而关于水飞蓟籽油脱胶技术没有相应的专利报道。植物油中的磷脂直接影响到油脂制品的风味性和稳定性。此外， 脱胶效果对其后脱酸、脱色、脱臭、脱蜡工艺也有一定影响，给油脂精炼带来许多问题，如炼耗增大，后续脱色、脱酸负荷加重等，对油脂精炼设备的影响也较大。故需将植物油的含磷量降到 10mg/kg 毛油以下，才能满足油脂精炼工艺的要求。可以说， 磷脂脱胶工艺水平高低已成为能否实施物理精炼的关键所在。

[0005] 植物油中的磷脂可分为两类，一类是水化磷脂，具有较强的极性基团，与水接触后能够形成水合物而析出。另一类是非水化磷脂，主要是一些非脂类性质的含磷物质，具有较强的疏水性，通常以磷脂酸盐和溶血磷脂酸盐的形式存在。两者在性质和脱除工艺上均有一定差异。传统的脱胶方法主要包括物理法和化学法，需要使用大量的水以及酸、碱等化学物质。但是仅采用传统水化脱胶等工艺去除非水化磷脂是相当困难的。酶法脱胶是一个新的、经济环保的替代方法，是利用磷脂酶将毛油中的非水合磷脂水解掉一个脂肪酸，生成具有良好亲水性的溶血性磷脂，进而方便地利用水化的方法除去。采用酶法脱胶工艺，可避免传统方法中油料的高温处理，作用条件温和，体系中的降解产物一般不会与提取物发生反应，可以有效地保护油脂、蛋白质等可利用成分的品质。此外，脱胶过程中化学品的使用量大大降低，并且在含水量很低的条件下也可高效率地进行。

[0006] 碱炼脱酸亦是油脂精炼的关键工序，主要目的是降低油脂的酸值，进一步除去磷脂和金属元素。如果处理不当会导致中性油大量损失。但如果毛油中胶质含量较多，直接碱

炼会出现严重乳化的现象。陈林杰等对茶籽油先脱胶再碱炼证明，随着碱液浓度的升高，油脂的酸值快速下降，说明适当的碱液浓度能充分中和游离脂肪酸，有利于降低油脂的酸价；而浓度过高使油水完全乳化皂粒不能絮凝而分离困难，这是因为随着碱液浓度的升高增加了中性油被皂化的概率，同时也增加了水洗的困难。温度的升高加快了中和反应速率，使酸值快速下降，这时如果搅拌不充分，致使碱液分散不均，就会使局部油脂皂化，影响脱酸效果。但如果超过最适温度或者碱炼时间过长油脂酸值反倒略有升高，一方面可能是高温下长时间反应促使中性的甘油三酸酯水解成游离脂肪酸和水的原因，另一方面是皂化反应形成皂膜包裹界面，阻碍了游离脂肪酸与碱液的反应。适宜的温度还能够促使皂脚凝聚加速，防止低温时水－油型乳浊液向油－水型乳浊液转化形成油皂不易分离的现象。

[0007] 油脂脱色工序的作用主要是脱除油脂中的色素，同时还要除去油脂中的微量金属、微量皂粒、磷脂等杂质。脱色的方法很多，目前工业生产中应用最广泛的是吸附脱色法，利用具有较强选择性吸附作用的物质，如天然漂土、白土、活性炭等在一定的条件下吸附油脂中的色素及其他杂质，从而达到脱色的目的。活性炭具有疏松的孔隙，比表面积大，脱色系数高，并具有疏水性，能够吸附高分子物质，对色素的脱除有明显的效果，但是价格昂贵。活性白土对色素，尤其是叶绿素及其他胶性杂质吸附能力很强，对碱性原子团和极性原子团吸附能力更强，在油脂工业的脱色中应用广泛，但经过白土脱色后，会残留土腥味，增加脱臭工序的难度。传统的精炼工艺还要对毛油进行高温脱臭处理，将引起油脂臭味的低分子醛、酮、游离脂肪酸等物质除去，提高油脂的氧化稳定性和风味。但是高温操作可能会导致植物油中的不饱和脂肪酸和微量营养物质的大量损失，而且周期长，设备投入较多。

发明内容

[0008] 本发明针对现有植物油精炼技术中的油脂乳化、磷脂分离困难等问题，提出一种新的水飞蓟籽油的精炼方法，有效的避免了油脂乳化、克服了油脂脱胶难的问题。其关键技术是在精炼过程中采用磷脂酶对水飞蓟籽油进行脱胶处理，然后进行脱酸、脱色、脱臭等，制得精炼水飞蓟籽油。

[0009] 本发明通过以下技术方案实现上述目的。

[0010] 一种酶法脱胶精制水飞蓟籽油的方法，按照下述步骤进行：

[0011] （1）水飞蓟籽经压榨或浸出方法制得水飞蓟毛油，然后除去水飞蓟毛油中的杂质；

[0012] （2）将毛油加热至70~80℃，按照0.12mL/100g毛油的用量比加入同样温度的45%(w/v)柠檬酸溶液，在500r/min机械搅拌下维持20~30min；将毛油温度降至50~55℃，加入4%(w/v)NaOH溶液调节pH至5~5.3；加入磷脂酶，保温搅拌，分离除去胶溶性杂质，得到脱胶油；

[0013] （3）水浴加热（2）步骤中所得的脱胶油至碱炼初温（40℃），搅拌条件下加入计算量的NaOH溶液，缓慢升温至60℃，30min后停止搅拌，观察油皂分离情况，有明显分离现象时，分离去除皂脚，得到脱酸油；

[0014] （4）加热（3）步骤中所得的脱酸油至75℃，加入占脱酸油质量10%的同温度去离子水，搅拌20~30min，12000r/min离心20min，向所得水相中加入1%(w/v)酚酞指示剂检验，不变红时表明油中的碱液和皂脚已除净；然后将油置于真空干燥箱内，0.1MPa、90~95℃

下干燥 20min ;

[0015] (5)加热(4)步骤中所得的毛油至 70~80℃ , 加入一定量的硅胶颗粒,搅拌 0.5~1h,进行脱色脱臭处理 ;有明显分离现象时,离心分离,得到精制水飞蓟籽油。

[0016] 其中步骤(1)中所述的除去水飞蓟毛油中的杂质是指利用悬浮杂质与油脂的密度不同,在自然静置状态下,使杂质与油脂分离,或者将水飞蓟毛油置于 50℃干燥箱内保持 1h,使杂质与油脂分离后,制得毛油 ;

[0017] 上述水飞蓟籽油精制方法,其中所述除去杂质的方法包括静止沉淀方法,离心分离方法和过滤分离法。

[0018] 其中步骤(2)中所述的磷脂酶为 Lecitase® Ultra。

[0019] 其中步骤(3)中所述的 NaOH 溶液的浓度为 10~13% (w/v),碱液总用量为理论碱量与超碱用量之和,理论碱量为根据毛油酸值计算得到的中和游离脂肪酸所需的碱液用量,超碱用量为毛油质量的 0.1~0.3% ;

[0020] 上述水飞蓟籽油精制方法,其中所述酶法脱胶中所选用的磷脂酶为微生物发酵制备的磷脂酶。

[0021] 上述水飞蓟籽油精制方法,其中所述酶法脱胶中所选用的磷脂酶用量为 80~120mg/kg 毛油,酶反应温度为 50~55℃,反应时间为 4~8h。

[0022] 其中步骤(5)中所述加入的硅胶颗粒直径为 0.05~2μm,添加量为毛油质量的 1~3%。

[0023] 采用本发明所诉的方法,加入磷脂酶进行脱胶,与目前工业化生产中常规的水化脱胶和酸法脱胶均只能去除植物油中的水化磷脂和部分非水化磷脂相比,它通过磷脂酶的水解作用切除非水化磷脂的一个脂肪酸链生成溶血磷脂,进而利用溶血磷脂较强的亲水性通过水化作用除去。酶法脱胶有如下优点和有益效果 :(1)脱胶水飞蓟籽油中磷脂含量低,脱胶效率高,相比目前传统的油脂脱胶方法(水化脱胶和酸法脱胶),对于同样磷脂含量的毛油采用水化脱胶、酸法脱胶和本发明的酶法脱胶后,水飞蓟籽油中磷脂含量分别降低到 138.2mg/kg、99.7mg/kg、14.3mg/kg。(2)酶法脱胶不仅具有油损耗低、经济环保等优点,而且脱胶温度低,反应条件温和,对水飞蓟籽油中生物活性成分(主要为多不饱和脂肪酸)的破坏少,脱胶水飞蓟籽油的质量好,贮藏稳定,因此以酶法脱胶替代传统的水化脱胶和酸法脱胶,是植物油精炼工业的发展趋势。

[0024] 本发明使用硅胶作为吸附剂,将传统的脱色和脱臭处理合为一步同时进行。避免了传统工艺中的高温真空脱色、高温真空脱臭处理,减少了水飞蓟籽油中有效成分的损失,缩短了工艺流程。硅胶具有多孔状结构,主要成份为二氧化硅,具有较强的吸附能力,适用于非极性和极性杂质的去除,如蒽醌类化合物、酚类化合物、磷脂类、脂肪酸等。不仅达到脱色脱臭的目的,而且硅胶无毒又能回收再利用,设备简易,操作控制方便,节约生产成本。

[0025] 采用本发明的方法制得的水飞蓟籽油,能达到国家一级食用油的标准,而且整个工艺流程的温度都控制在 100℃以下,最大限度地保留了水飞蓟籽油中的原有营养成分。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。但不应将此理解为本发明上诉主题的范围仅限于下述实施例。

[0027] 本发明所述的磷脂酶为Lecitase® Ultra购自Novozyme公司，试验时实测酶活力为10000LU/g；

[0028] 实施例1：

[0029] 将装有水飞蓟籽毛油的容器置于50℃的干燥箱内，当样品温度达到50℃后保持1h，使杂质与油脂分离，抽滤去除杂质。取100g毛油，水浴加热至70~80℃，按照0.12mL/100g毛油的用量比加入同样温度的45%（w/v）柠檬酸溶液，在500r/min机械搅拌下维持20~30min。将毛油温度降至50~55℃，加入4%（w/v）NaOH溶液调节pH至5~5.3。按照80mg/kg毛油的添加量加入磷脂酶，保温反应4h，分离除去胶溶性杂质，得到脱胶油；

[0030] 水浴加热上述所得脱胶油至设定的碱炼初温（40℃），搅拌条件下加入计算量的NaOH溶液（浓度10%（w/v），碱液总用量为理论碱量与超碱用量之和，理论碱量为根据毛油酸值计算得到的中和游离脂肪酸所需的碱液用量，超碱用量为毛油质量的0.1%），缓慢升温至60℃，30min后停止搅拌，观察油皂分离情况，有明显分离现象时，离心分离，去除皂脚，得到脱酸油。

[0031] 所得脱酸油至75℃水浴中，加入毛油质量10%的同温度的软水，搅拌20~30min，12000r/min离心20min，对所得水相以1%（w/v）酚酞指示剂检验，不变红时表明油中的碱液和皂脚已除净。然后将油置于真空干燥箱内，0.1MPa、90~95℃下干燥20min。

[0032] 加热所得的毛油至70℃，加入毛油质量1%的硅胶颗粒，搅拌0.5h，有明显分离现象时，离心分离，得到精制水飞蓟籽油。

[0033] 实施例2：

[0034] 将装有水飞蓟籽毛油的容器置于50℃的干燥箱内，当样品温度达到50℃后保持1h，使杂质与油脂分离，抽滤去除杂质。取100g毛油，水浴加热至70~80℃，按照0.12mL/100g毛油的用量比加入同样温度的45%（w/v）柠檬酸溶液，在500r/min机械搅拌下维持20~30min。将毛油温度降至50~55℃，加入4%（w/v）NaOH溶液调节pH至5~5.3。按照120mg/kg毛油的添加量加入磷脂酶，保温反应8h，分离除去胶溶性杂质，得到脱胶油；

[0035] 水浴加热上述所得脱胶油至设定的碱炼初温（40℃），搅拌条件下加入计算量的NaOH溶液（浓度12%（w/v），碱液总用量为理论碱量与超碱用量之和，理论碱量为根据毛油酸值计算得到的中和游离脂肪酸所需的碱液用量，超碱用量为毛油质量的0.2%），缓慢升温至60℃，30min后停止搅拌，观察油皂分离情况，有明显分离现象时，离心分离，去除皂脚，得到脱酸油。

[0036] 所得脱酸油至75℃水浴中，加入10%的同温度的软水，搅拌20~30min，12000r/min离心20min，对所得水相以1%（w/v）酚酞指示剂检验，不变红时表明油中的碱液和皂脚已除净。然后将油置于真空干燥箱内，0.1MPa、90~95℃下干燥20min。

[0037] 加热所得的毛油至100℃，加入毛油质量3%的硅胶颗粒，搅拌1h，有明显分离现象时，离心分离，得到水飞蓟精制油。

[0038] 实施例3：

[0039] 将装有水飞蓟籽毛油的容器置于50℃的干燥箱内，当样品温度达到50℃后保持1h。使杂质与油脂分离，抽滤。取100g毛油，水浴加热至70~80℃，按照0.12mL/100g毛油的用量比加入同样温度的45%（w/v）柠檬酸溶液，在500r/min机械搅拌下维持20~30min。将毛油温度降至50~55℃，加入4%（w/v）NaOH溶液调节pH至5~5.3。按照100mg/kg毛油

的添加量加入磷脂酶，保温反应 6h，分离除去胶溶性杂质，得到脱胶油；

[0040] 水浴加热上述所得脱胶油至设定的碱炼初温（40℃），搅拌条件下加入计算量的 NaOH（碱液浓度 13%（w/v），碱液总用量为理论碱量与超碱用量之和，理论碱量为根据毛油酸值计算得到的中和游离脂肪酸所需的碱液用量，超碱用量为毛油质量的 0.3%），缓慢升温至 60℃，30min 后停止搅拌，观察油皂分离情况，有明显分离现象时，离心分离，去除皂脚，得到脱酸油。

[0041] 所得脱酸油至 75℃水浴中，加入 10% 的同温度的软水，搅拌 20~30min，12000r/min 离心 20min，对所得水相以 1%（w/v）酚酞指示剂检验，不变红时表明油中的碱液和皂脚已除净。然后将油置于真空干燥箱内，0.1MPa、90~95℃下干燥 20min。

[0042] 加热所得的毛油至 80℃，加入毛油质量 2% 的硅胶颗粒，搅拌 1h，有明显分离现象时，离心分离，得到水飞蓟精制油。

[0043] 按照常规的食用油测定方法测定实施例 1~3 精制后的水飞蓟籽油品质，测定结果见表 1 所示。实施例 1、实施例 2、实施例 3 制得的水飞蓟籽油均达到国家一级食用油标准，但不应作为本发明的一个限制。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例进行适当的修改或补充，但都不会超越所附权利要求书定义的范围。

[0044] 表 1 精制水飞蓟籽油的各项理化指标

[0045]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3
色泽	黄 13，红 1.2	黄 12，红 1.1	黄 12，红 1.0
气味、滋味	具有水飞蓟籽油固有的气味和滋味，无异味	具有水飞蓟籽油固有的气味和滋味，无异味	具有水飞蓟籽油固有的气味和滋味，无异味
透明度	澄清、透明	澄清、透明	澄清、透明
酸价(KOH)/(mg/g)	1.45	1.16	1.08
过氧化值/(mmol/kg)	2.60	2.33	2.45
溶剂残留量/(mg/kg)	未检出	未检出	未检出
水分及挥发物/%	0.079	0.082	0.09
不溶性杂质（%）	0.020	0.015	0.017
磷脂含量（mg/kg）	28.20	10.72	13.59
加热试验(280℃)	无析出物，罗维朋比色:黄色值不变，红色值增加小于 0.3	无析出物，罗维朋比色:黄色值不变，红色值增加小于 0.3	无析出物，罗维朋比色:黄色值不变，红色值增加小于 0.3