

文章编号 :1009-038X( 2004 )05-0058-05

# 玉米胚芽水酶法提油及蛋白质的回收

钱志娟, 王 璋, 许时婴, 杨瑞金, 张晓鸣  
( 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036 )

**摘 要 :** 采用水酶法从玉米胚芽中提取玉米胚油的同时回收蛋白质, 对热处理工艺进一步优化, 同时对酶配方进行了研究. 结果表明, 经过反复解冻冻结的原料浸泡于 0.05 mol/L 的柠檬酸溶液中, 112 ℃ 处理 65 min, 在酶最适条件下依次加入酸性蛋白酶和纤维素酶, 添加质量分数分别为 2.5% , 1.5% , 提油率达到 91.0% . 纳滤、浓缩、喷雾干燥得到低脂蛋白质和碳水化合物.

**关键词 :** 水酶法 ; 玉米胚芽 ; 玉米胚油 ; 纳滤 ; 蛋白质

中图分类号 : Q 51

文献标识码 : A

## Aqueous Enzymatic Extraction of Corn Germ Oil and Recovering Protein

QIAN Zhi-juan, WANG Zhang, XU Shi-ying, YANG Rui-jin, ZHANG Xiao-ming  
( School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China )

**Abstract :** The aqueous enzymatic process of simultaneously extracting oil and recovering protein from corn germ was studied. The technology of hydrothermal treatment ( HTT ) was optimized. The formula for enzymes was developed. The results showed that 91.0% free oil was obtained when the thawed-frozen corn germs were treated by HTT at 112℃ for 65min in 0.05mol/L citrate solution, and hydrolyzed with 2.0% proteinase and 1.5% cellulase. Low fat protein and carbohydrate were obtained through nano filtration, concentrating and drying.

**Key words :** aqueous enzymatic process ; corn germ oil ; nano filtration ; protein

随着近代油脂生产技术的发展, 玉米胚芽已成为资源丰富的价廉食用油料, 玉米胚芽油是从玉米胚芽中提取的一种植物油. 玉米胚芽质量占玉米质量的质量分数 10% ~ 15% , 玉米胚芽油则占玉米胚芽的质量分数 50% .

玉米胚油分别含有肉蔻酸质量分数 0.1% ~ 1.7% , 棕榈酸质量分数 8% ~ 12% , 硬脂酸质量分数 2.5% ~ 4.5% , 油酸质量分数 19% ~ 49% , 亚油酸质量分数 34% ~ 62% , 亚麻酸质量分数 0% ~ 2.9% , 它的脂肪酸组成较好, 绝大部分是不饱和

酸. 玉米胚油的“必需脂肪酸”含量相当丰富, 在植物油中是较高的<sup>[1]</sup>. 同时, 玉米胚油中的维生素 A 原、维生素 D 比一般植物油要丰富得多, 此外, 还含有生育酚和较多的磷脂. 已有研究结果表明, 玉米胚芽油具有降低血清胆固醇的作用, 对肥胖症、高血脂、高血压、糖尿病及冠心病患者有功效.

玉米的蛋白质主要是醇溶蛋白和谷蛋白, 各占 40% , 赖氨酸和色氨酸含量较低, 是限制性氨基酸. 玉米胚芽中的蛋白质大部分是白蛋白和球蛋白, 其氨基酸组成与鸡蛋白相似, 具有较高的营养

收稿日期 2004-01-13 ; 修回日期 2004-06-01.

作者简介: 钱志娟( 1980- ) 女, 江苏南通人, 食品科学与工程硕士研究生.  
万方数据

价值。由此可见,玉米胚芽不仅是重要的油料资源,也是很好的蛋白质资源<sup>[2]</sup>。

传统分离油料中油和蛋白质的方法有压榨法和浸出法,虽然出油率高,但提油过程不同程度引起蛋白质的变性,从而影响其营养价值和功能性质,而溶剂浸出需脱溶剂过程,设备多,投资大,污染重。水酶法提油工艺是一种新兴的提油方法,与传统工艺相比,水酶法提油工艺具有以下优点<sup>[3]</sup>:

(1) 设备简单,操作安全,污染少;(2) 在提油的同时,能将非油组分如蛋白质与碳水化合物一同得到;(3) 湿法生产的玉米胚芽水分质量分数高达50%,可直接用于酶解提油。

Httze 和他的合作者在1975年<sup>[4]</sup>首次把水酶法提油技术应用于玉米胚芽。自1990年,M. Bocevska 等人<sup>[4~6]</sup>就一直从事水酶法提取玉米胚油,但他们的游离油提取率只有76%。为了提高提油得率,降低生产成本,江南大学食品科学组从事了这方面的研究,使游离油的提取率达到84.1%<sup>[3]</sup>。目前国内对水酶法从玉米胚芽中提油的研究较少,并且油的得率较低,这就使生产成本较高,不能满足市场的要求。市场对玉米油的需求主要依赖于价格和实用性<sup>[7]</sup>。如何使玉米油的生产成本进一步降低,是本研究的目的。因此,作者在确定酶法提油工艺路线的基础上,通过优化工艺试图获得较高的油提取率,同时回收优质的蛋白质和碳水化合物。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 原料和试剂

玉米胚芽(购于河南荥阳淀粉厂),-18℃冷冻贮存,实验前一天,将玉米胚芽置于4℃的冰箱中解冻。

杰能科纤维素酶:无锡杰能科酶制剂公司生产;酸性淀粉酶:诺维信(沈阳)生物加工有限公司产品;酸性蛋白酶:无锡杰能科酶制剂公司产品;其余试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器设备

YX-400A 双层立式电热蒸汽消毒器:上海三申医疗器械厂制造;LXJ-II 离心机:上海医用分析仪器厂生产;501 型超级恒温器:上海实验总厂生产;JB300-D 强力电动搅拌机:上海标本模型厂生产;砂盘淀粉磨:浙江宁波粮食机械厂生产;pH S-2 型酸度计:上海第二分析仪器厂生产;阿贝折光仪:上海 W2S-I 833112 生产;喷雾干燥机:锡山市林洲干燥机厂制造。

### 1.3 测定方法

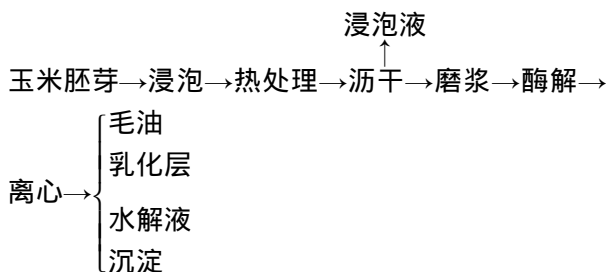
水分的测定:常压干燥法;脂肪的测定:索氏抽提法;蛋白质的测定:凯氏定氮法;粗纤维的测

定:酸性洗涤法;灰分的测定:重量法;还原糖的测定:DNS 法;碳水化合物的测定:

$$\text{碳水化合物} = 100 - (\text{水分} + \text{粗蛋白质} + \text{灰分} + \text{粗脂肪} + \text{粗纤维}) \times 100\%$$

### 1.4 水酶法从玉米胚芽中提油工艺路线

工艺流程<sup>[4~6]</sup>:



具体操作方法:

浸泡:称取解冻的湿玉米胚芽,折算成干物质质量,按一定的比例(干基计)浸泡于柠檬酸溶液中。

热处理:把浸泡物于蒸汽消毒器中进行热处理,控制温度、时间等参数。

沥干:冷却后,过筛使之尽量沥干,测定浸泡液的 pH 值。

磨浆:料水比(干基计)为1:6,用砂盘淀粉磨打浆两遍,测定玉米胚芽浆的 pH 值。

酶解:按一定的酶配方、酶/油料比(干基计),把酶制剂加入玉米胚芽浆中,在一定的 pH 值、温度下处理一定时间。

离心:离心后得到游离油、乳化层、水解液及沉淀。首次离心后,小心取出游离油及乳化层,再次离心,尽可能地将乳化层中的油分离出来。

游离油的得率:

$$\text{得率} = \frac{m_1}{m_2 \times \omega} \times 100\%$$

式中  $m_1$ : 游离油质量(g);  $m_2$ : 玉米胚芽干质量(g);  $\omega$ : 干玉米胚芽中脂肪质量分数(%)

### 1.5 蛋白质的回收

浸泡液 + 水解液 → 纳滤 → 旋转真空浓缩 → 喷雾干燥 → 淡黄色的粉末

其中,纳滤采用 NF 200-2540 膜元件,南京久吾膜公司生产的卷式纳滤膜;膜材是芳香族聚酰胺,截流相对分子质量150,有效膜面积为2.6 m<sup>2</sup>,pH 值适用范围3~11,最大操作压力为4×10<sup>6</sup> Pa,最高操作温度为40℃。纳滤条件:进口压力1.0 MPa,出口压力0.8 MPa。

蛋白粉相对分子质量的测定是采用凝胶过滤色谱法测定蛋白粉的相对分子质量的分布,其基本条件:凝胶材料:Sephadex G-25,柱体积,直径1.6 cm×100 cm,洗脱剂:pH 值7.4,0.2 mol/L 磷酸缓

冲液,洗脱液体积流量为 16 mL/h,检测波长为 220 nm.标准分子质量物质:谷胱甘肽,相对分子质量 307;VB<sub>12</sub>,相对分子质量为 1 354.

## 2 实验结果

### 2.1 玉米胚芽成分分析

把湿玉米胚芽进行干燥得到了干玉米胚芽,同时对干玉米胚芽成分进行测定,成分组分见表 1.

表 1 湿法提胚时玉米胚芽的成分分析(以干物质计)

Tab.1 Components of corn germ by wet milling (dry basis)

| 成 分 | 质量分数/% |
|-----|--------|
| 脂肪  | 54.62  |
| 蛋白质 | 12.36  |
| 纤维素 | 4.73   |
| 灰分  | 1.71   |

同时测得湿磨法生产的玉米胚芽水分质量分数高达 61.28%,适合于水酶法提油.

### 2.2 原料的预处理

研究表明,玉米胚芽经反复冻结-解冻,重复两次,能有效地提高出油率.在其他条件相同的前提下,经过该处理的原料,游离油得率从 86.97% 提高到 90.98%.这是由于在冻结过程中,细胞内大量水分向细胞间隙外逸,细胞内的组分浓度也因此而增加.细胞与细胞间隙内的冰晶体颗粒越长越大,冰晶体越粗大,细胞组织越易受伤,这样里面的油脂易于释出<sup>[8]</sup>.

### 2.3 热处理工艺的优化

2.3.1 热处理条件的影响 在酶解之前,对玉米胚芽进行热处理至关重要.热处理的强度(时间、缓冲液浓度、温度等)对浸泡液的可溶性固形物影响很大.越强固形物含量越大.两者之间的关系见表 2.

实验表明,热处理时柠檬酸溶液的浓度对实验结果有很大的影响.浓度从 0.05 mol/L 降到 0.02 mol/L,即使热处理温度升高、时间延长,溶出的固形物仍较低,提油率也不到 70%.这是由于溶出的固形物主要是可溶性多糖和蛋白质,蛋白质是两性物质,其溶解度受 pH 值影响较大.浓度低时,溶液的 pH 值越接近蛋白质的等电点 pH 值 4.7<sup>[9]</sup>,这时蛋白质的溶解性差,可溶性固形物溶出量低,而浓度越高 pH 值越低,偏离蛋白质等电点越远,蛋白质溶解性越好,可溶性固形物溶出量相应的增大.

万方数据

表 2 热处理强度对固形物含量及提油率的影响

Tab.2 Influence of hydrothermal treatment intensity on the yield of oil and solute

| 实验<br>样品<br>号 | 柠檬酸<br>浓度/<br>(mol/L) | 热处理<br>时间/<br>min | 热处理<br>温度/<br>℃ | 浸泡固液<br>比/(g/L,<br>干基计) | 固形物<br>质量<br>分数/% | 提油<br>率/% |
|---------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-------------------------|-------------------|-----------|
| 第一批           | 0.02                  | 90                | 115             | 1/10                    | 3.0               | 69.87     |
| 第二批           | 0.05                  | 60                | 112             | 1/8                     | 3.5               | 61.61     |
| 第三批           | 0.05                  | 60                | 112             | 1/6                     | 4.3               | 77.43     |
| 第四批*          | 0.05                  | 65                | 112             | 1/8                     | 4.4               | 90.98     |

注:\*第 4 批的原料是经过解冻冻结预处理的,其余三批则没有.

2.3.2 可溶性固形物与提油率的关系 可溶性固形物质量分数与提油率的关系见图 1.

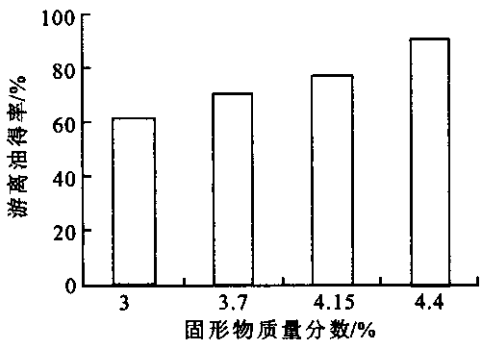


图 1 可溶性固形物质量分数与提油率的关系

Fig.1 The relation between the content of soluble solid and the yield of oil

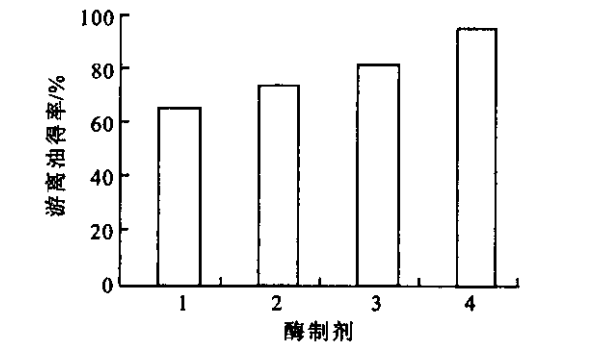
可见,可溶性固形物溶出量越多,酶解液中的游离油提取率越高.其原因可能是在热处理的过程中,细胞中一部分可溶性物质溶入水中,溶出越多,则细胞组织结构越疏松;在随后的酶解过程中,酶与底物的接触面越大,酶解也就越易进行<sup>[5~7]</sup>,细胞组织结构破坏的程度也就随之越大,从而表现在游离油提取率随可溶性固形物溶出量增加而提高.

### 2.4 酶解工艺对提油率的影响

2.4.1 酶种类的选择 酶处理的目的是与机械处理和热处理相同,都是为了破坏胚芽的细胞壁,创造有利的出油条件.不同酶制剂对提油率的影响见图 2.

采用不同的酶配方,得到以下的结果:单一的纤维素酶对提高出油率作用有限,原因是植物细胞壁是以纤维素为骨架,并与半纤维素、果胶及少量蛋白质等大分子结合而成,因此纤维素酶无法使植物细胞壁彻底崩溃.采用复合酶系处理,油脂收率会明显地提高.从图 2 可看出,蛋白酶的作用相当显著.蛋白酶对蛋白质的水解作用,对细胞中的脂蛋白或者由于在磨浆制油工艺过程中磷脂与蛋白质结合形成的包络于油滴外的一层蛋白膜进

行破坏 ,从而达到使油脂释放出来的目的. 因而蛋白酶和纤维素酶结合在一起能很好的破坏细胞壁 ,从而使油脂能顺利的释放出来. 虽然 ,淀粉酶的加入对油的提取有一定的作用 ,但考虑到成本等经济因素 ,最终决定仅采用蛋白酶和纤维素酶.



1. 酸性淀粉酶 + 纤维素酶 2. 酸性淀粉酶 + 纤维素酶 + 果胶酶 3. 蛋白酶 + 酸性淀粉酶 + 纤维素酶 4. 蛋白酶 + 纤维素酶 ;各种酶都选择在最适温度、最适 pH 值范围内加入.

图 2 酶制剂对玉米胚提油率的影响  
Fig. 2 The influence of enzymes on the yield of corn germ free oil

2.4.2 酶配方的确定 由于玉米胚芽中主要含有蛋白质、纤维素及碳水化合物 ,因此酶解主要采用蛋白酶、淀粉酶及纤维素酶 ;纤维素酶最佳添加质量分数为 1.5%<sup>[3]</sup>. 蛋白酶、淀粉酶对提油率的影响见表 3.

表 3 不同酶的不同添加量(酶/干物质)与提油率的关系  
Tab. 3 The relationship among the different enzymes , the addition of enzymes , and the yield of oil

| 样 品 | 酸性蛋白酶<br>质量分数/% | 酸性淀粉酶<br>质量分数/% | 纤维素酶<br>质量分数/% | 提油<br>率/% |
|-----|-----------------|-----------------|----------------|-----------|
| 1   | 0               | 1.5             | 1.5            | 61.61     |
| 2   | 1               | 1.5             | 1.5            | 77.43     |
| 3   | 1.5             | 1.5             | 1.5            | 86.97     |
| 4   | 2.0             | 1.5             | 1.5            | 88.91     |
| 5   | 2.5             | 0               | 1.5            | 90.98     |
| 6   | 2.0             | 0               | 1.5            | 88.09     |

从表 3 可知 ,在纤维素酶固定添加量的前提下 ,蛋白酶起关键的效应. 当不添加蛋白酶时得率仅有 61.61% ,而淀粉酶不参与作用时 ,提油率仍能达到 88% 以上 ,并且随着蛋白酶加入量的增多 ,提油率随之提高. 这是由于植物油料中 ,油脂存在于细胞内 ,且与大分子(蛋白质)结合而存在<sup>[10,11]</sup>. 蛋白酶的加入使蛋白质降解成小分子 ,有利于油脂释出.

### 2.5 蛋白质的回收

2.5.1 蛋白粉的成分分析 对蛋白粉的成分组成进行了测定 ,结果见表 4.

表 4 喷雾干燥后的蛋白粉成分分析  
Tab. 4 Components of protein powder prepared by spray-dried

| 成 分   | 质量分数/% |
|-------|--------|
| 脂肪    | 0.32   |
| 蛋白质   | 21.06  |
| 水分    | 4.85   |
| 灰分    | 4.83   |
| 还原糖   | 34.71  |
| 总糖    | 36.72  |
| 纤维素   | 16.01  |
| 碳水化合物 | 52.94  |

从表 4 可见 :喷雾干燥后能得到低脂蛋白质和碳水化合物粉. 由于在喷雾干燥之前采用了纳滤分离技术 ,它能截留低相对分子质量的有机物 ,又能透析无机盐 ,使“浓缩与脱盐”同步进行. 由此 ,纳滤膜技术处理浸泡液和水解液 ,既能达到部分脱盐的要求又起到浓缩的效果 ,表现在蛋白粉的灰分质量分数仅为 4.85% ,同时降低了下一步浓缩的工作压力.

2.5.2 蛋白粉的相对分子质量的分布 采用凝胶过滤色谱法测定蛋白粉的相对分子质量的分布 ,结果见图 3.

从图 3 可知 ,含氮物质的相对分子质量范围较宽 ,这是由于蛋白粉来自于浸泡液和水解液的混合物. 它们主要峰形有 3 个 ,结合标准物质的出峰体积 ,可知主要成分是 3 肽和 3 肽以上的肽. 由于蛋白酶的作用 ,水解蛋白质相对分子质量分布比较复杂 ,因此在图上呈现出许多不太明显的峰形.

## 3 结 论

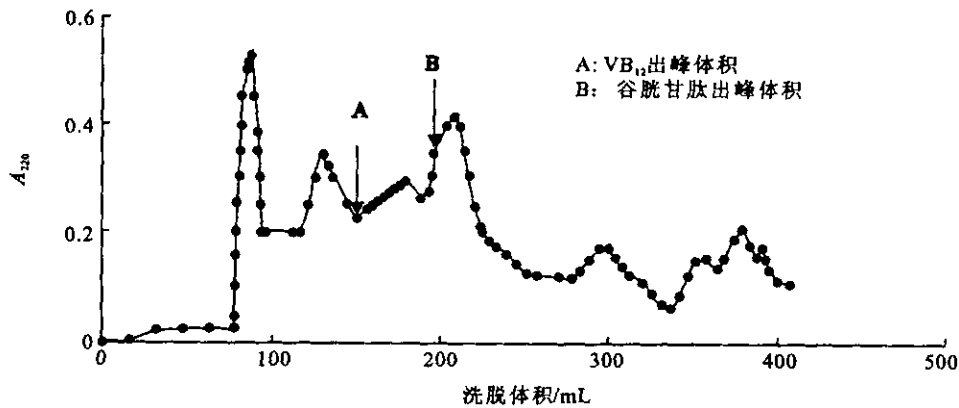
1 )冻结的湿玉米胚芽经过解冻-冻结反复两次 ,能有效的提高得油率.

2 )解冻的湿玉米胚芽以 1 : 8( g : L )的比例浸泡于 0.05 mol/L 的柠檬酸溶液中 ,于 112 ℃ 蒸煮 65 min. 在这样的热处理条件下可溶性固形物含量最高.

3 )采用质量分数 1.5%(酶/干玉米胚芽)纤维素酶结合质量分数 2.5%(酶/干玉米胚芽)酸性蛋白酶的酶解工艺 ,游离油得率可达 90% 以上.

4 )浸泡液和水解液经过纳滤、浓缩、喷雾干燥后可得到相对分子质量范围较广的低脂蛋白质和

碳水化合物 ,可做饮料和食品的配料.



色谱柱 Sephadex G-25( 1.6 cm×100 cm ) 检测波长 220 nm 洗脱剂 pH 7.4 0.2 mol/L 磷酸缓冲液 ;洗脱液体积流量 :16 mL/h  
图 3 蛋白粉的相对分子质量的分布

Fig.3 The relative molecular weight of protein powder

参考文献 :

[ 1 ] 尤新 ,玉米综合利用及深加工[ M ]. 北京 :中国轻工业出版社. 1993. 104.

[ 2 ] 王素梅 ,王璋. 水酶法提取玉米胚油工艺[ J ]. 无锡轻工大学学报. 2002 21( 5 ) :482 - 486.

[ 3 ] 王素梅. 玉米胚芽水酶法提油工艺及其机理研究[ D ]. 无锡 :江南大学. 2003 10 - 11.

[ 4 ] Bocevska M ,Karlovic D J. Corn germ oil extraction by a new enzymatic process[ J ]. *Acta Aliment* ,1994 23( 4 ) 389 - 402.

[ 5 ] Bocevska M ,Karlovic D J. Enzymatic Extraction of Corn Germ Oil[ M ]. US : Monograph American Oil Chemists' Society Press ,1990. 470 - 474.

[ 6 ] Bocevska M ,Karlovic D J ,Turkulov J. Quality of corn germ oil obtained by aqueous enzymatic extraction[ J ]. *J AOCS* , 1993 70 :1273 - 1277.

[ 7 ] Watson S A ,Ramstad P E. Corn Chemistry and Technology[ M ]. US :American of Cereal Chemists ,1987.

[ 8 ] 天津轻工业学院 ,无锡轻工大学. 食品工艺学( 上册 ) [ M ]. 北京 :中国轻工业出版社. 1994. 207 - 209.

[ 9 ] Nilsen H C ,Inglett G E ,Wall J S. Corn germ protein isolate-preliminary studies on preparation and properties[ J ]. *Food Chem* ,1973 50 :435 - 443.

[ 10 ] Kwaku Tano-debran ,Yukinori Ohta. Enzyme-assisted aqueous extraction of fat from kernels of the shea tree ,buttyospermum parkii[ J ]. *J AOCS* ,1994 71 979.

[ 11 ] Kwaku Tano-debran ,Yukinori Ohta. Enzyme-assisted aqueous extraction of shea fat :a rural approach[ J ]. *J AOCS* ,1995 , 72 251.

( 责任编辑 杨 萌 )