

油菜籽加工工艺的初步探讨

—芥子甙在各主要加工过程中的分解*

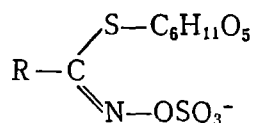
华欲飞 华东 刘复光

(粮油系)

一、前言

油菜是我国、也是世界上主要的油料作物之一, 根据国家统计局 1984 年公布的数字, 我国油菜籽的产量为 419.4 万吨, 全世界 1983 至 1984 年的总产量为 1450 万吨。经榨取食用油后的油菜籽(下简称菜籽)饼粕含有极为丰富的蛋白质(35~45%)、矿物质和维生素, 我国每年的菜籽饼粕产量为 200 多万吨。但由于菜籽饼粕中含有 5~10% 的芥子甙(glucosinolate)及它的分解产物, 因而限制了菜籽蛋白在饲料上的应用。在现阶段, 如能用简单且成本低廉的方法生产出去毒的菜籽饼粕饲料, 就能节约大量的粮食, 改善饲料的结构组成。

芥子甙的结构通式如下:



由于R基团的不同, 现已发现的芥子甙达 90 种之多^[1]。芥子甙具有一般糖甙的性质, 能被芥子酶(myrosinase)和酸水解, 或在较高的温度下分解, 从而生成有毒的分解产物—异硫氰酸酯(ITC), 恶唑烷硫酮(OZT)和腈(RCN)等。本研究通过对菜籽加工工艺中各主要阶段的芥子甙分解产物种类及含量的分析, 更准确地了解和测定了粕的毒性。同时为工厂改进现有的菜籽加工工艺提供了有益的信息。

二、实验部分

1. 原料来源

- 1)*85—11—1 无锡县油脂化工厂蒸炒菜籽胚
- 2)*85—11—2 无锡县油脂化工厂预榨饼
- 3)*85—11—3 无锡县油脂化工厂浸出脱溶粕

2. 样品制备

1)提取 分别称取以上三个样品 40.0 克, 在索氏抽提器中 55℃ 水浴无水乙醚提取 2 小时, 弃去残渣, 提取液留下步操作。

*张奇同志参加了部分工作

本文1986年1月15日收到修改稿

2)净化 将以上提取液离心分离以除去固体颗粒,沉淀用无水乙醚洗涤数次,合并清液,用旋转薄膜蒸发器真空浓缩至干,加入少量无水甲醇继续浓缩以除净乙醚。浓缩物加入约20毫升无水甲醇振荡萃取,静止数分钟后把上清液通过净化柱(Chromosorb W-AW 80~100mesh 1.5cm×15cm)除油,重复上述操作数十次直至萃取液基本无色。收集净化柱流出之甲醇在真空薄膜浓缩器中浓缩至干。浓缩物用无水乙醚溶解,转移至5.0毫升刻度试管中,重复上述溶解转移过程数次至转移完全,合并乙醚溶液,在低温下吹氮浓缩至0.5毫升备用。

3. 色谱分析

1)仪器 GC-7AG FID 检测

2)色谱柱 SCOT OV-101 玻璃毛细管柱 $L=30\text{m}$ $ID=0.3\text{mm}$

3)分流比 1:20

4)柱温 起始 50°C 恒定4分钟 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C 恒定15分钟

5)汽化室温度 300°C

6)载气 $N_2=35\text{ml}/\text{min}$

7)尾吹 $N_2=60\text{ml}/\text{min}$

8)氢气压力 $0.75\text{kg}/\text{cm}^2$

9)空气压力 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$

10)量程 “10”

11)衰减 “1/8”

12)记录纸速 $1\text{cm}/\text{min}$

13)进样量 $0.4\mu\text{l}$

4. 质谱分析

1)仪器 Finigan4000GC/MS联用仪

2)分离柱 SCOT OV-101 玻璃毛细管柱 $L=30\text{m}$ $ID=0.3\text{mm}$

3)分流比 1:10

4)载气 $N_2=1.0\text{ml}/\text{min}$

5)进样温度 280°C

6)柱温 起始 45°C 恒温4分钟 以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C

7)离子源 EI

8)离子化电压 70eV

9)真空度 $2\times 10^{-6}\text{Pa}$

10)质量范围 40~500

11)进样量 $0.35\mu\text{l}$

三、实验结果

1)蒸炒胚、预榨饼和粕三个样品的毛细管色谱图分别见图1、图2和图3

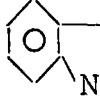
2)浸出脱溶粕的总离子流图见图4

3)对照部分标准质谱图,浸出脱溶粕中(感兴趣组份)的有关质谱数据及可能结构列于表1

4)用已鉴定有关组份的浸出脱溶粕的毛细管色谱峰的保留时间对照蒸炒胚和预榨饼两样

品, 定出蒸炒胚和预榨饼两样品中所对应的组分。三个样品中有关各组分的峰面积数据列于表2。以蒸炒样品中各组分的峰面积为基数, 三个样品中有关组分的相对比例数据列于表3。

表1 浸出脱溶粕中感兴趣组分的质谱数据及相应结构

编号	保留时间 t_R^*	分子量	结构	质谱数据 m/e (丰度)
1	672	97	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$ OH	98(0.1), 69(2.5), 57(100), 41(25)
2	1111	131		131(19), 91(100), 65(17)
3	1535	145	$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ O	145(5.0), 82(20), 64(40), 55(100)
4	1870	156		156(70), 155(100), 130(50), 103(10), 77(25), 51(40)

注 t_R^* —为总离子流图上组分的保留时间。

表2 蒸炒胚、预榨饼和粕三样品中有关组分的峰面积(mm^2)

面积 样品 \ 组份	1	2	3	4
蒸 炒	860	90.9	未检出	6.5
预 榨	680	58.9	未检出	3.5
粕	2314	309	11.6	42.9

表3 蒸炒胚、预榨饼和粕三样品中有关组分的相对含量(%)

相对 含量 样品 \ 组分	1	2	3	4
蒸 炒	100	100	未检出	100
预 榨	79.1	64.8	未检出	53.8
粕	269.1	339.9	—	660

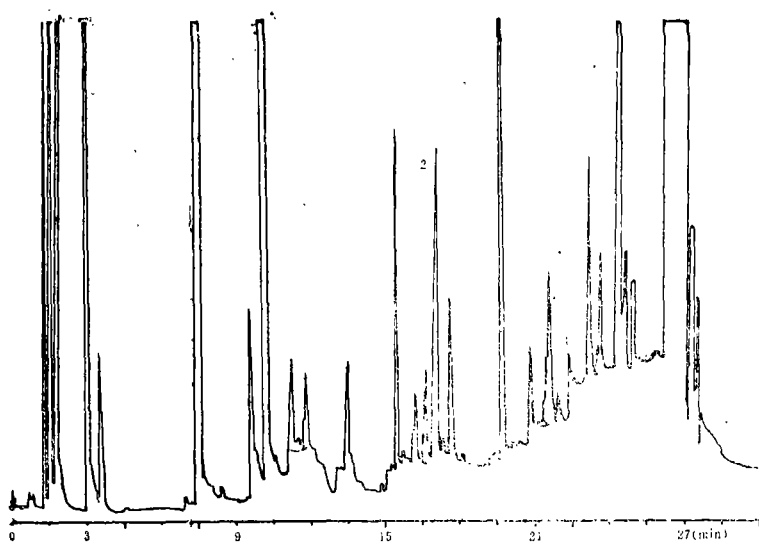


图 1 蒸炒菜籽胚的毛细管色谱图

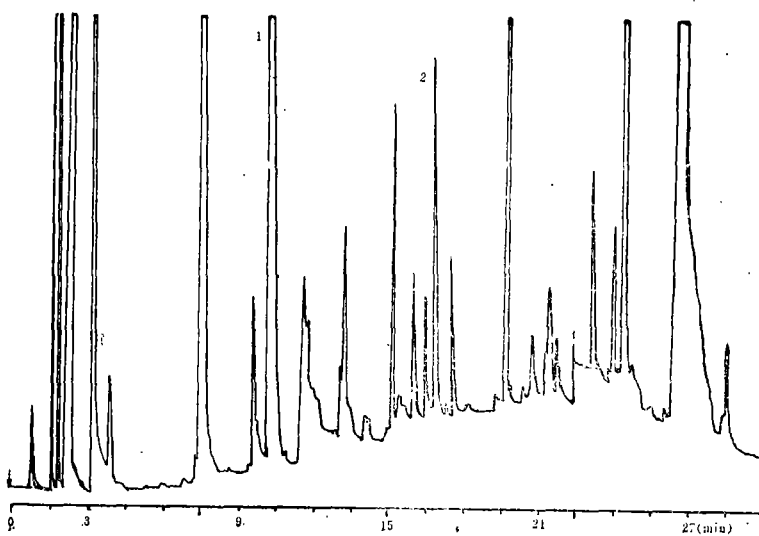


图 2 预榨饼的毛细管色谱图

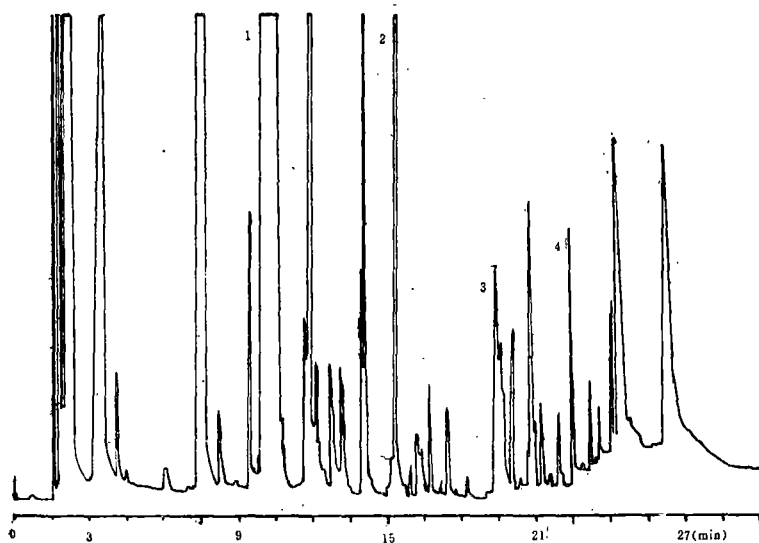


图3 浸出脱溶粕的毛细管色谱图

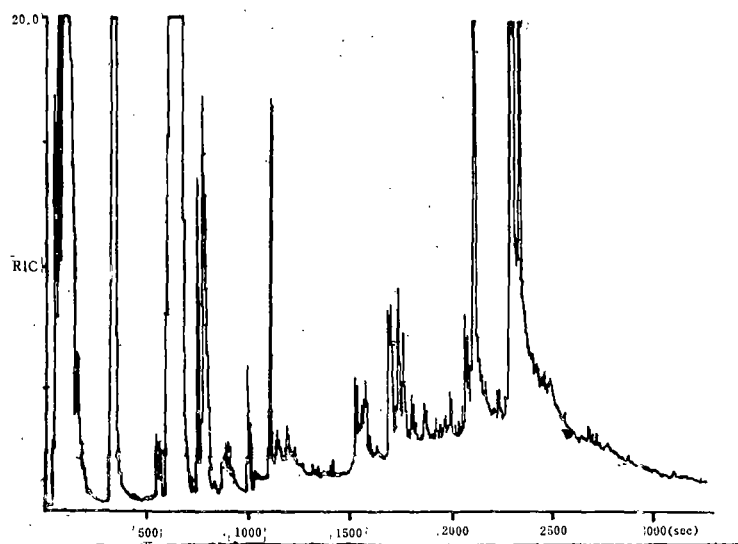


图4 浸出脱溶粕的总离子流图

四、结果讨论

1)对于高含油量样品的成分分析,目前还没有较成熟的除油方法来消除油脂对样品分析所造成的干扰,有文献报道用甲醇直接从油样中提取极性组分,然后进行色谱分析^[2,3]。考虑到样品的性状及定性定量的要求,我们采取了乙醚提取——甲醇萃取——吸附柱净化这样一种样品前处理过程,基本消除了油脂对样品分析检测带来的巨大干扰。如能进一步选择特定的吸附剂,使之对油脂有更强的选择吸附能力,必将能够获得更佳的除油效果,最大限度地降低其对质谱鉴定的影响,提高定性定量的准确性。

2)通过对所获质谱图的解析,可找出4个最有可能是菜籽中芥子甙的分解产物腈。

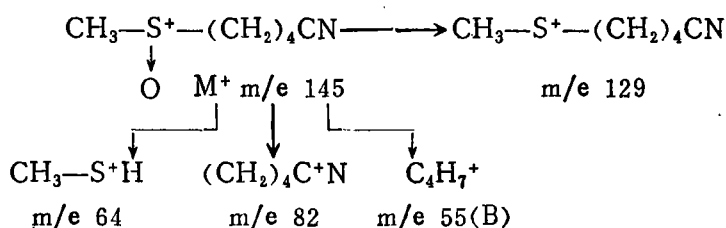
其中:

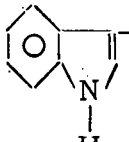
① $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CN}$ 的 M^+ 峰很弱, 几乎看不见, 基峰为 $m/e 57$, 是

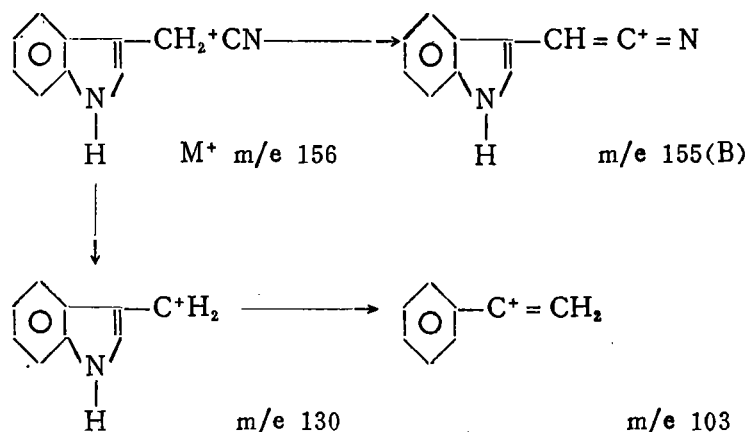
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}^+}{\text{C}}=\text{CH}$ 所产生, 另一较小的 $m/e 69$ 是 $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4)^+$ 所产生。

②  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 有一较小的 M^+ 峰, 基峰为 $m/e 91$ 。

③ $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{S}}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$ 的质谱裂解规律推测如下:



④  $-\text{CH}_2\text{CN}$ 的质谱裂解规律推测如下:



3) 菜子胚在蒸炒、预榨和浸出脱溶三个阶段中各组分变化的大致趋势如表中所示。

结果表明:

① 从蒸炒到预榨过程, 质谱解析出的所有腈类组分的含量都下降, 而预榨至浸出脱溶过程, 所有腈类组分的含量都上升。我们认为这是由于预榨时的工艺条件如温度和水分含量都比较低, 芥子甙分解较慢, 加上组分本身能在压榨的同时随大量油脂带出, 因而预榨饼中腈含量反比蒸炒时低。而在脱溶过程的工艺条件下(水分15% 温度95~105℃), 芥子甙的分解速度可能大为加快, 从而导致如表所示的腈类组分含量的增加。

表 4 菜籽胚在蒸炒、预榨和浸出脱溶三个阶段组分的变化趋势

组 分(t_R^{**})	蒸炒→预榨	预榨→浸出脱溶	组分结构(质谱数据(m/e))
7.39	↓	↑	43, 45(B), 61, 73
10.10	↓	↑	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 = \text{CHCHCH}_2\text{CN} \end{array}$
11.39	↓	↑	45(B), 61, 73
11.48	↓	↑	45(B), 61, 73
15.19	↓	↑	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
19.14	↓	↑	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_4\text{CN} \\ \\ \text{O} \end{array}$
19.55	↓	↓	43(B), 57, 71, 85
20.41	↓	↑	可能为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_5\text{CN} \\ \\ \text{O} \end{array}$
21.49	↓	↓	41, 55(B), 82
22.28	↓	↑	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$

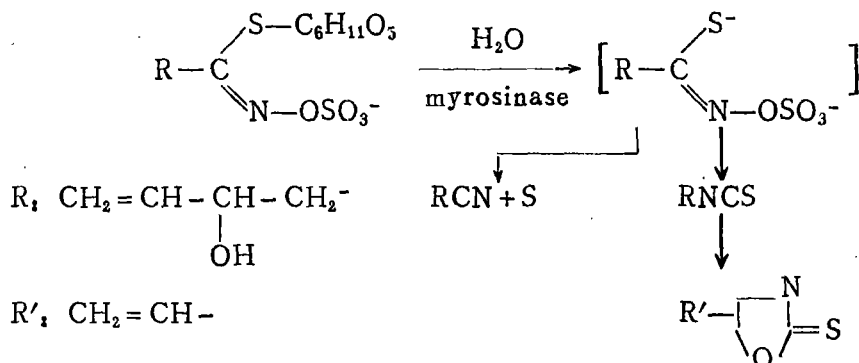
注 t_R^{**} —表示毛细管色谱的保留时间(min) ↓—表示该组分含量下降, ↑—表示增加

②从预榨至浸出脱溶过程, 质谱解析表明基峰为 $m/e45$ 的组分的含量都增加, 而基峰为 $m/e43$ 、55 组分的含量都明显下降。稳定的 $m/e45$ 离子是 $\text{CH}_3 - \text{CH} = \overset{+}{\text{O}}\text{H}$, 对应于 $\text{CH}_3\text{CH} - \text{R}$, 由于分子中带有羟基, 降低了组分的相对挥发度, 增强了它与基质的结合能力, 得以能较多地保存下来。稳定的 $m/e43$ 、55 离子是 C_3H_7^+ , C_4H_7^+ , 对应于直链烃类, 由于它们的挥发性相对较大, 在脱溶过程中就可能损失相当多。

4) 值得注意的是, GC—MS 的鉴定结果表明, 在浸出菜籽粕中芥子甙的分解产物主要是腈, 而不是一般所推测的生成 ITC 和 OZT。我们认为, 在菜籽加工过程中, 芥子甙的酶水解和热分解很可能同时存在。其中:

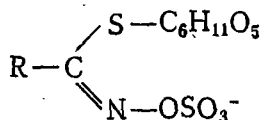
①在酶水解情况下, 由于菜籽加工是在偏酸性($\text{pH} \approx 6$)的条件下进行的, 从而促使芥子甙的水解产物偏向于腈。同样, 对比芥子甙的水溶液, 加工过程中水分含量相应较低, 水解

中间产物 $[\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{NCS}]$ 不易环化为 OZT^[4], 因而在如下反应中朝生成腈的方向转移:



Van Etten 等人发现, 当水解反应的条件有利于生成腈时(酸性, 水分含量较低), 腈的生成速率比 OZT 的生成速率大得多^[5]。

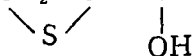
②在热分解情况下, 由于芥子甙



分解为腈时断裂 C—S 键比之分解为 $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 时断裂 C—C 键所需的活化能低, 因而易生成腈。另据文献报道, 在普通浸出菜籽粕和过热菜籽粕(180℃)中, 主要的芥子甙分解产物是 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, 并且它的含量在 pH3.7~7.0 之间不

变^[6], 这说明分解反应主要取决于温度。我们对实际样品的分析观察结果也证实了这一点。

5) 从实验结果看出, 粕中的芥子甙分解产物都属于非挥发性的腈类, 而没有发现在菜籽中含量相当大的 Butenyl、Pentenyl——芥子甙的分解产物, 这可能是由于其分解产物具有强烈的挥发性, 而被热空气所夹带离开基质所致。与此同时, 我们还观察到浸出粕中没有环硫腈($\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{S})\text{CH}_2\text{CN}$), 这说明菜籽加工时较高的温度破坏了对热敏感的促环硫化



蛋白质(epithio——specifer protein)。

综上所述, 在现行的菜粕加工工艺条件下, 芥子甙分解后主要生成腈, 由于腈的毒性比之 ITC 和 OZT 更大, 且毒性作用更复杂^[7] ($\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$ 的 $\text{LD}_{50}=170\text{mg/kg}$,



而 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{S}$ 的 $\text{LD}_{50}=1260\sim1415\text{mg/kg}$), 因此用现行工艺生产的菜籽粕对利用

其蛋白是不利的。同时, 仅仅测定粕中芥子甙的含量而不测定其分解产物 ITC、OZT 和腈的含量, 也同样不能准确反映粕的残毒大小。

由于对加工工艺中其它一些阶段的组分变化情况还不甚了解, 并且所用质谱仪器的分辨能力较低, 加上色—质分离不理想, 很多组份无法解析, 芥子甙的其它一些含量较低的可能分解产物未能反映。如能进一步对现行加工工艺中的各有关阶段进行组分含量和种类变化的跟踪检测, 确定具体的工艺条件对酶水解和热分解产生腈的影响, 就能更有目的地针对现行工艺条件作出改进, 以生产残毒低的菜籽饼粕饲料。

致谢: 轻工业部上海香料科学研究所质谱组帮助进行色—质分析。无锡县油脂化工厂提供原料样品。本工作还得到化工系分析教研室各位老师的帮助和支持。在此一并表示衷心感谢

参 考 文 献

- [1] McGregor, D.I. et. al., J.Assoc. Off. Anal. Chem., 825 Vol.66 (1983)
- [2] Daun; Hougen, JAOCS 351 Vol.54 (1977)
- [3] Spencer, F., Daxenbichler, M.E., J.Sci. Food Chem., 359 Vol.31 (1980)
- [4] Sevenants. M.R., Anal. Chem., 56(2), 293A—298A (1984)
- [5] Youngs, C.G, Wetter, L.R., JAOCS 551 Vol.44 (1967)
- [6] Van Etten, C.H., et. al., J.Agric. Food Chem., 426 Vol.14 (1966)
- [7] Klepaera Mirosława, Aata Aliment pol., 3~10 Vol.8 (1982)
- [8] TooRey et. al., Toxic Constituents of plant Foodstuffs 103~136

86010

枯草芽孢杆菌糖化型 α -淀粉酶的研究(Ⅲ)——酶的催化作用《无锡轻工业学院学报》1986年,第5卷,第2期

主题词 淀粉酶; 枯草杆菌; 酶; 催化/枯草芽孢杆菌; 糖化型 α -淀粉酶; 催化作用

摘要 糖化型 α -淀粉酶(BSA)作用于淀粉时与液化型 α -淀粉酶(BLA)具有相同的基本特性——随机切割 α -1,4葡萄糖苷键,产生小分子糊精、低聚糖。BSA能水解低聚糖(G7-G4),且对G3有一定的分解力,主要产物为G2和G。其水解淀粉程度比BLA彻底,同一蓝值时产生的还原端比BLA多。BSA不能切割1,6-葡萄糖苷键,作用于支链淀粉时残留异麦芽糖苷麦芽糖BSA还有一定的分子间糖基转移催化活性。

作者: 陶文沂 北畑寿美雄(日) 冈田茂孝(日)

86012

菜籽加工工艺的初步探讨——芥子甙在各主要加工过程中的分解《无锡轻工业学院学报》1986年,第5卷,第2期

主题词 甙; 甙; 分解/芥子甙; 菜籽

摘要 本文通过对菜籽加工工艺中蒸炒,预榨和浸出脱溶三个主要加工阶段的芥子甙分解产物的提取,纯化,色谱分析以及质谱分析,鉴定出样品中芥子甙分解产物主要有四种甙,预期的芥子甙分解产物ITC和OZT却没有发现。色谱分析的峰面积表明:在菜籽的这些加工阶段中,甙的含量是不同的,以脱溶液中的含量为最高,由所得结果可以推测,现行加工工艺条件有利于芥子甙的热分解的甙类的生成,因而在菜籽粕中主要的分解产物是酯类化合物。

作者: 华欲飞 华 东 刘复光

86011

浸入式折光计测定啤酒原麦汁浓度《无锡轻工业学院学报》1986年,第5卷,第2期

主题词 啤酒; 麦芽汁; 浸渍法; 折光仪/浸入式

摘要 本文叙述用浸入式折光计测定啤酒的原麦汁浓度具有快速、准确、连续测定的优点。通过实例,对折光法与蒸馏法进行了比较。

作者: 赵光整

86013

粮食立筒仓减压管的研究《无锡轻工业学院学报》1986年,第5卷,第2期

主题词 筒仓; 减压装置; 粮食/减压管

摘要 本文介绍了我国首次对粮食立筒仓减压管进行的研究,包括模拟试验和生产试验的结果。通过模拟试验得到的减压管合理参数,对实际应用有指导意义。

作者: 戴则佑

86012

A TENTATIVE STUDY of the RAPESEED PROCESSING The DECOMPOSITION of GLUCOSINOLATES in SEVERAL PROCESSING STAGES
《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》, Vol.5, No.2, 1986

SUBJECTWORD Rapeseed; Nitrile; decomposition/Glucosinolate;

ABSTRACT By pretreating the extract to remove impurities. SCOT-Column GLC and GC-MS analysis, four nitriles are found in the extract of steam frying rapeseed, prepress cake and steam dehexane meal. The expected glucosinolate decomposition products ITCs and OZT are not found. The peak of GLC Chromatograph indicates that the contents of nitriles in these rapeseed processing stages are different and the steam dehexane meal has the largest content. It is inferred that the currently used rapeseed processing conditions seem to be in favor of the thermal decomposition of glucosinolates Therefore, the predominate decomposition products in rapeseed meal are nitriles

Author, Hua Yufei, Hua Tung, Liu Fukuang

86010

STUDIES on BACTERIAL SACCHAROGENIC α -AMYLASE (BSA) FROM *Bacillus subtilis* (IID) —The CATALYTIC ACTION of the ENZYME BSA
《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》, Vol.5, No.2, 1986

SUBJECTWORD Amylase; *Bacillus subtilis*; Enzyme; Catalyst/*Bacillus Subtilis*; Bacterial Saccharogenic α -Amylase (BSA); Catalytic action

ABSTRACT The fundamental properties of Saccharogenic α -amylase is similar to liquefying α -amylase when they act on starch. They cut α -1,4-glucoside bond randomly, produce lower dextrin and oligosaccharides. BSA is able to hydrolyze oligosaccharides (G7—G4) and has a weak ability for hydrolyzing G3, the main products are G2 and G. As compared with BLA, BSA can split starch more completely. The reducing ends produced by BSA are more than that produced by BLA when the blue values are at the same level. Being not able to cut α -1,6glucoside bond, isomaltosyl, maltose G4 may be remained when amylopectin or glycogen is acted In addition, BSA has some catalytic activity for intermolecular transglycosylation.

Author, Tao wenyi
S. Kitahata, S. Okada (Osaka Municipal Technical Research Institute, Japan)

86013

THE STUDY ABOUT DEPRESSION COLUMN of GRAIN SILO 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》, Vol.5, No.2, 1986

SUBJECTWORD silo pressure relief device; grain/depression column.

ABSTRACT The study about depression column of grain silo. Including the results of simulated and industrial test, which carried out first time in china, is recommended. The reasonable parameters for design of depression column of grain silo are determined, and can be used for practical purposes effectively.

Author, Dai Zeyou

86011

The DETERMINATION of BEAR ORIGINAL WORT CONCENTRATION USING DIPPING REFRACTOMETER 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》, Vol.5, No.2, 1986

SUBJECTWORD Beer; wort; Dipping; refractometer/Dipping refractometer.

ABSTRACT The method using dipping refractometer to determined the beer original wort concentration is described. The advantages of this method are rapid, accurate and continuous. Some Comparisons are made between the refractometry and distillation by means of the living examples.

Author, Zhao Guangao