第14卷 无锡轻工大学学报 Vol.14
第2期 JOURNAL OF WUXI UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY 1995 No.2

现行油菜籽加工过程中各种成分的变化

钱 和 雕鸿荪 沈培英

（食品资源科学与工程系）

摘要 通过对油菜籽加工过程中各种营养成分与抗营养成分变化的研究，探讨影响菜籽粕饲用质量的主要原因，提出改进现行油菜籽加工工艺以提高菜籽粕饲用质量的方法。

主题词 油菜；植酸；氨基酸；单宁；纤维素/硫苷

中图分类号 S565.4

0 前 言

油菜籽的预榨浸出工艺是目前国内广泛采用的制油工艺，其过程是一极其复杂的物化和生化过程，不同的制油工艺参数不仅影响油的产率和质量，而且影响菜籽粕的质量。长期以来，为解决菜籽粕饲用问题而进行的种种研究大多以菜籽粕为对象，而忽略了油菜籽加工过程对菜籽粕的影响，没有考虑到对菜籽粕进一步的处理不但使菜籽粕中蛋白质的营养价值大大降低，而且在经济上也极不合算，作者认为这是导致至今仍无工业化菜籽粕脱毒方法的主要原因之一。作者首次详细研究了在油菜籽加工过程中各种营养成分与抗营养成分的变化，分析了现行油菜籽加工工艺的利与弊，找出影响、制约菜籽粕饲用的主要因素，并提出改进现行油菜籽加工工艺以提高菜籽粕饲用质量的措施。

1 材料和方法

1.1 材料

油菜籽 A厂（内蒙古产白菜型油菜籽）、B厂（南通产甘蓝型油菜籽）、C厂（常州产甘蓝型油菜籽）。

取样项目及部位

取样项目	油菜籽	生胚	蒸炒胚	预榨饼	蒸汽脱溶粕
取样部位	投料口	轧胚机后	蒸罐底层出口处	预榨机出饼处	蒸烘机出粕处

收稿日期：1994-01-06

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 方法

粗脂肪的测定 索氏抽提法测定[1]。

蛋白质的测定 凯氏定氮法测定[1]。

氨基酸组成测定 日立835型氨基酸自动分析仪测定。

硫苷总量的测定 硫脲紫外分光光度法测定[2]。

硫苷酶酶活的测定 待测样品室温脱脂，35℃真空脱溶，测定水分和残油。准确称取100mg样品，加入1ml pH7Na_2HPO_4-柠檬酸缓冲液和2.5ml CH_2Cl_2，30℃振荡酶解1h，离心分离。用硫脲紫外分光光度法测定CH_2Cl_2中由酶解生成的异硫氰酸酯的毫摩尔数[3~5]。

规定在30℃时pH7的缓冲体系中反应1h，1g样品所释放的1μmol硫苷分解产物为1个硫苷酶酶活单位(u).

植酸(PA)含量测定硫代硫酸钠返滴定法。原理：样品中的植酸盐用稀HCl抽提出来后，准确地加入过量的$CuSO_4$使之形成植酸铜沉淀，而多余的Cu^{2+}则用$Na_2S_2O_3$滴定法测定。反应方程式如下：

$$3Cu^{2+}+PA \longrightarrow Cu_3PA\downarrow$$

$$2Cu^{2+}+4I^-(\text{过量}) \longrightarrow 2CuI+I_2$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$$

实验步骤：准确称取约4g样品于250ml锥形瓶中，加20ml 1mol/L HCl室温振荡1h后再加80ml水继续振荡1h以提取样品中的植酸。加7.5ml 1mol/L NaOH混匀后再加入20ml 0.1mol/L $CuSO_4$溶液，5ml 6%NaAc溶液，振摇5min，过滤，滤液定容至250ml，吸取滤液50ml于碘价瓶中，加入4gKI，摇匀，避光放置10min，加入3~5滴淀粉指示剂，用标定过的浓度为0.10mol/L $Na_2S_2O_3$滴定至蓝色消失，溶液呈乳白色为止。同时作一空白，滴定至乳白色。

计算方法：

$$PA\% = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 0.1211}{W' \times 50 \div 250 \times (1 - \text{水分}\% - \text{脂肪}\%)} \times 100$$

V_1为空白消耗$Na_2S_2O_3$的毫升数，V_2为样品消耗$Na_2S_2O_3$的毫升数，W'为样品克数，M为$Na_2S_2O_3$的摩尔浓度，0.1211为消耗1ml 0.10mol/L Na_2SO_3溶液相当于PA的克数。

单宁含量测定 F~D法[6,7]。

纤维素含量测定 重量法测定[1]。

腈类化合物测定 气相色谱法[8]。

1.2.1 气相色谱条件

色谱仪 GC-7AG

色谱柱 2mm×2m玻璃柱，固定液 5%OV~275，担体 Gas-ChomQ80~100m.

载气 N_2 35ml/min， 空气 0.05mPa， H_2 0.06mPa

鉴定器 FID

积分仪 CRI-B

1.2.2 样品制备 准确称取菜籽粕5g，装入索氏抽提器，用乙醚或CH_2Cl_2连续抽提8h，抽提液转移到25ml容量瓶，加入12.5mg硬脂酸甲酯作内标，定容至25ml待测。用2-羟基-3-丁烯基腈(简称CHB)作标样，测定其响应因子。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2.3　菜籽粕中 CHB 含量

$$\text{CHB(mg/g 粕)} = \frac{Fi \times Ai \times Cis \times V}{Ais \times W}$$

Fi 为 CHB 响应因子，Ai 为 CHB 色谱峰面积(mm^2)，Cis 为内标物浓度(mg/ml)，Ais 为内标物色谱峰面积(mm^2)，V 为定容后体积(ml)，W 为菜籽粕质量(g).

2　结果与讨论

2.1　脂肪含量的变化

油菜籽加工过程中，不同阶段样品中脂肪含量测定结果列于表 1.

由表 1 可知，预榨过程取油 20%左右，其余在浸出阶段取出。浸出后蒸汽脱溶粕的残油较低，一般为 1%左右。因此，以多出油为目的的现行油菜籽加工工艺在取油方面是非常成功的，但若将菜籽粕作为饲用蛋白就没有必要将脂肪抽提得如此干净。因为，从菜籽粕营养角度考虑，残留脂肪将作为营养素被动物吸收；从油的质量考虑，磷脂、不皂化物都是在油脂浸出的最后阶段进入油相，这些物质最终必须从油中除去，增加了油脂精炼负担，但在粕中却能为动物提供能量和营养。因此，将菜籽粕作为饲用蛋白质资源时没有必要将其抽提得如此彻底。

2.2　蛋白质含量与氨基酸组成的变化

油菜籽加工过程中，不同阶段样品中蛋白质含量测定结果列于表 2.

表 1　油菜籽加工过程中脂肪含量(%)

样品来源	菜籽	生胚	蒸炒胚	预榨饼	蒸汽脱溶粕
A 厂	39.65	39.65	39.71	19.80	1.60
B 厂	38.40	38.36	38.45	16.45	0.98
C 厂	37.00	36.98	37.12	18.51	1.31

表 2　油菜籽加工过程中蛋白质含量(%,mff*)

样品来源	油菜籽	生胚	蒸炒胚	压榨饼	蒸汽脱溶粕
A 厂	37.04	37.43	37.00	36.71	36.23
B 厂	32.35	31.81	32.44	32.07	31.37
C 厂	36.08	36.30	36.71	35.94	35.37

* 无油干基

由表 2 可知，油菜籽加工过程中蛋白质含量无显著变化，但对 A 厂油菜籽加工过程中各工艺阶段样品中氨基酸组成的分析结果表明，几种重要的氨基酸含量显著降低(表 3)，其直观分析见图 1.

表 3　A 厂油菜籽加工过程中氨基酸组成(%,mff)

氨基酸	生胚	蒸炒胚	压榨饼	浸出粕	氨基酸	生胚	蒸炒胚	压榨饼	浸出粕
Asp	2.68	2.61	2.70	2.63	Ile	1.21	1.31	1.29	1.37
Thr	1.50	1.52	1.59	1.58	Leu	2.49	2.45	2.63	2.57
Ser	1.54	1.60	1.51	1.56	Tyr	1.94	1.24	1.19	0.96
Glu	7.25	7.34	7.56	7.30	Phe	1.88	1.75	1.58	1.37
Gly	1.52	1.64	1.70	1.72	Lys	1.42	3.71	3.51	1.77
Ala	1.58	1.60	1.73	1.62	His	0.97	0.92	1.00	0.91
Cys	1.27	1.00	0.90	0.84	Arg	2.14	2.05	2.45	2.13
Val	3.18	2.97	1.94	1.76	Pro	2.01	2.09	2.37	2.15
Met	1.02	0.89	0.72	0.64					

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

结果表明，赖氨酸在蒸炒阶段，特别是脱溶阶段含量显著降低，浸出粕中赖氨酸含量下降60%左右。含硫氨基酸胱氨酸、蛋氨酸分别下降34%，37%；苯丙氨酸、酪氨酸、缬氨酸含量也有较大下降，下降率分别为27%，33%，44%. 由此可见，作为菜籽粕的第一限制性氨基酸，同时也是其它植物蛋白主要限制性氨基酸的赖氨酸，在油菜籽加工过程中被大量破坏是影响菜籽粕饲用质量的重要因素。

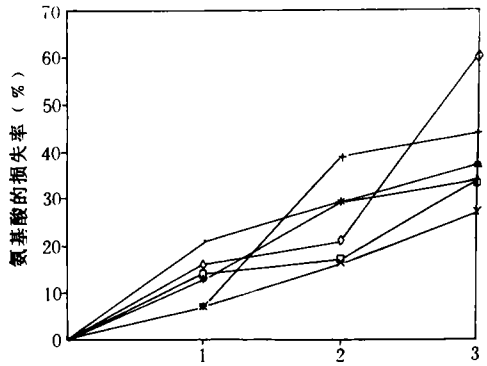


图1 A厂加工过程中几种重要氨基酸的损失率

0 生胚 1 蒸炒胚 2 压榨饼 3 浸出粕

—·— Cys —+— Val —*— Met

—□— Tyr —×— Phe —◇— Lys

2.3 硫苷酶酶活的变化

表4为各厂油菜籽加工的工艺条件。

表5为油菜籽加工过程中硫苷酶酶活的变化。

由表4可知，A厂与C厂加工工艺条件基本相同，但所用的原料不同。表5的实验结果说明：油菜籽的品种不同，硫苷酶的热稳定性不同，酶活变化也不相同。经过蒸炒阶段以后，甘蓝型油菜籽中硫苷酶的失活率高达95%左右；而白菜型油菜籽中硫苷酶的失活率只有63.22%，经过预榨阶段硫苷酶的失活率才达到95%以上。因此甘蓝型油菜籽经蒸炒阶段硫苷酶基本钝化，白菜型油菜籽经蒸炒阶段与预榨阶段后，硫苷酶才基本失活。温度高则酶的失活率亦高，因此B厂在预榨阶段酶的失活率高于C厂。

表4 一些油厂油菜籽加工的工艺条件

样品来源	工艺流程	温度范围(℃)	加工时间(min)	出料水分(%)
	菜籽清杂	室温		9.27
	轧胚	室温		9.27
A 厂	蒸炒(五层蒸锅)	100～110	40～60	6.48
(白菜型)	预榨(202型预榨机)	110～120	2.5～5.0	6.02
	浸出	50～60	110～120	k
	蒸汽脱溶	100～110	45	9.07
	菜籽清杂	室温		9.71
	轧胚	室温		9.71
	长炒锅蒸炒	100～110	20	13.44
B 厂	三层蒸锅蒸炒	100～110	40	6.66
(甘蓝型)	预榨(200型预榨机)	110～130	2.5～5.0	5.84
	浸出	50～60	110～120	k
	蒸汽脱溶	100～110	45	9.84
	菜籽清杂	室温		8.19
	轧胚	室温		8.19
C 厂	蒸炒(五层蒸锅)	100～110	40～60	5.19
(甘蓝型)	预榨(202型预榨机)	110～120	2.5～5.0	6.87
	浸出	50～60	110～120	k
	蒸汽脱溶	100～110	45	9.46

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　油菜籽加工过程中硫苷酶酶活的变化(mff)

样品来源	酶活及其变化	菜籽	生胚	蒸炒胚		预榨饼	蒸汽脱溶粕
A 厂	酶活(u)	34.58	34.58	12.72		1.30	0.70
(白菜型)	各阶段失活率(%)		0	63.22		33.02	1.74
	累计失活率(%)		0	63.22		96.24	97.98
B 厂	酶活(u)	104.14	105.70	14.84*	4.36*	1.08	0.40
(甘蓝型)	各阶段失活率(%)		0	85.96*	9.92**	3.10	0.64
	累计失活率(%)		0	85.96*	95.88**	98.98	99.62
C 厂	酶活(u)	113.56	113.56	6.20		5.24	1.80
(甘蓝型)	各阶段失活率(%)		0	94.54		0.85	3.02
	累计失活率(%)		0	94.54		95.39	98.41

*　长炒锅出口处样品　　**　蒸锅出料处样品

2.4　硫苷含量的变化

油菜籽加工过程中,不同阶段样品中硫苷含量测定结果列于表 6.

由表 6 可知

1)　在热处理条件相近的情况下(A 厂和 C 厂),白菜型油菜籽与甘蓝型油菜籽中硫苷的降解率仍有显著差别。在蒸炒阶段,白菜型油菜籽中硫苷降解 14.40%,而甘蓝型油菜籽中硫苷降解 27.41%;在脱溶阶段,白菜型油菜籽中硫苷降解 36.85%,而甘蓝型油菜籽中硫苷降解 55.63%. 造成硫苷降解率不同的原因有:酶活;实际操作温度;硫苷种类。

表 6　油菜籽加工过程中硫苷含量(mff)

样品来源	硫苷及其降解率	菜籽	生胚	蒸炒胚	预榨饼	蒸汽脱溶粕
A 厂	硫苷(mg/g)	6.46	6.42	5.49	5.41	3.03
	各阶段降解率(%)	0.62	14.40	1.23	36.85	
	累计降解率(%)	0.62	15.02	16.25	53.10	
B 厂	硫苷(mg/g)	13.08	12.63	6.79	4.68	1.98
	各阶段降解率(%)	3.44	44.65	16.13	20.64	
	累计降解率(%)	3.44	48.09	64.22	84.86	
C 厂	硫苷(mg/g)	16.16	15.76	11.33	11.29	2.30
	各阶段降解率(%)	2.48	27.41	0.25	55.63	
	累计降解率(%)	2.48	29.89	30.14	85.77	

2)　B 厂在压榨过程中硫苷降解率高于 A 厂和 C 厂。这主要是因所用的预榨机机膛温度不同所造成的。B 厂使用的是 200 型预榨机,而 A 厂和 C 厂使用的是 202 型预榨机(见表 4),200 型预榨机机膛温度比 202 型高。作者根据这一结果推想,当含水量在 6%左右时(入预榨机含水量),在 120℃与 130℃之间是否存在一个硫苷降解率急剧上升的临界温度,是值得进一步研究与探讨的。

3)　菜籽轧胚后硫苷降解率极低,其原因是此时含水量低(8%～10%),温度低,没有发生显著的酶解反应。

2.5　硫苷降解产物之一腈的含量变化

油菜籽加工过程中硫苷降解产物之一腈的含量变化列于表 7.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由表7可知

1） 腈的含量在蒸炒、预榨、脱溶阶段存在显著的差别，蒸炒阶段硫苷降解成腈的趋势并不大。

2） 预榨饼中腈的含量最低，但这不能如实反映预榨过程中生成腈的含量，因为油溶性的腈类化合物有可能被大量的预榨油带出。

3） 蒸汽脱溶阶段产生大量不挥发的腈类化合物，而腈类化合物是所有硫苷降解产物中毒性最大的，规定饲用菜籽粕中腈的含量＜400ppm，但实际检测结果为限量的4～5倍。由此可见，在直接蒸汽脱溶阶段硫苷热降解生成大量腈类化合物，是限制菜籽粕饲用的主要因素。

2.6 植酸含量的变化

对油菜籽加工过程中植酸含量的跟踪分析结果列于表8.

由表8可知，植酸含量基本上无变化，表中的结果偏差可能是由样品的不均匀性所引起的。

表7 油菜籽加工过程中硫苷降解产物腈的含量(ppm)

样品来源	生胚	蒸炒胚	预榨饼	蒸汽脱溶粕
A 厂	/	344	48	1525
B 厂	103	940	245	2105
C 厂	87	518	104	1616

表8 油菜籽加工过程中植酸含量(%,mff)

样品来源	生胚	蒸炒胚	预榨胚	蒸汽脱溶胚
A 厂	4.10	4.05	4.07	4.02
B 厂	4.24	4.13	4.28	4.11
C 厂	4.35	4.28	4.30	4.23

2.7 单宁含量的变化

油菜籽加工过程中，不同阶段样品中单宁含量测定结果列于表9.

表9 油菜籽加工过程中单宁含量(%,mff)

样品来源	单宁及其变化(%)	生胚	蒸炒胚	预榨胚	蒸汽脱溶胚
A 厂	单宁	1.88	1.84	1.41	1.17
	下降率	0	2.1	25.0	37.8
B 厂	单宁	2.00	1.97	1.52	1.20
	下降率	0	1.5	24.0	40.0
C 厂	单宁	2.05	1.98	1.56	1.26
	下降率	0	3.4	23.9	38.5

由表9可知，单宁含量在轧胚和蒸炒阶段基本无变化，在预榨阶段下降24%左右，在浸出阶段下降15%左右，这是由于单宁含有一部分亲油性成分，在油脂提取过程中溶于油中而使饼粕中单宁含量下降的缘故。

2.8 油菜籽及其粕中纤维素的含量

油菜籽加工过程中，不同阶段样品中纤维素含量测定结果列于表10.

表10 油菜籽及其粕中纤维素的含量(%,mff)

样品来源	品 种	油菜籽	预榨饼	蒸汽脱溶粕
A 厂	白菜型(黄色)	9.7	10.0	10.4
B 厂	甘蓝型(深褐色)	15.1	14.9	15.8
C 厂	甘蓝型(深褐色)	12.9	13.4	13.1

由表10可知，油菜籽加工过程中纤维素的含量无变化，皮壳为黄色的白菜型油菜籽中纤维素含量比皮壳呈深褐色的甘蓝型油菜籽中纤维素含量低；B厂收购的油菜籽颗粒小，因而纤维素含量高达15%.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结　论

1)　以多出油为目的的现行油菜籽加工工艺在取油方面是相当成功的,最终菜籽粕中残油只有1%左右,但加工过程中有效赖氨酸损失率高达60%左右,这是影响菜籽粕饲用质量的重要因素。

2)　详细研究了加工过程中硫苷酶酶活与硫苷含量的变化,发现蒸炒过程中主要发生硫苷酶解与非酶解反应;经预榨后,硫苷酶基本失活;油脂浸出后蒸汽脱溶阶段主要发生硫苷非酶解反应,即硫苷热降解反应,残留于菜籽粕中的腈是限制菜籽粕饲用的主要因素。

3)　现行油菜籽加工过程中植酸、纤维素含量基本无变化,单宁含量下降37%～40%,这些成分也是限制菜籽粕饲用的抗营养因素。

根据上述结论,作者认为,现行油菜籽加工工艺的蒸炒与脱溶阶段需要改进。具体措施为:在蒸炒阶段添加合适的Maillard反应抑制剂以减少有效赖氨酸损失;采用低温真空脱溶避免大量腈类化合物生成,以减少菜籽粕的毒性作用,同时可减少有效赖氨酸损失,提高菜籽粕的营养价值。

参　考　文　献

1　刘福岭等. 食品物理与化学分析方法. 轻工业出版社,1987

2　Wetter L R, et al. JAOCS,1976,53:162

3　Maheshwari P N, et al. JAOCS,1980,57:191～199

4　Habil J K, et al. J. Sci. Fd Agric. 1983,34:1171～1178

5　Eapen K E, et al. JAOCS,1968,45:194～196

6　刘铭三. 谷物及油料品质分析法. 农业出版社,1987

7　T K 邱姆巴洛夫著,徐德祥译. 植物鞣质化学基础. 科学出版社,1960

8　刘复光等. 中国油脂, 1991,(1):18～22

The Changes of Nutritive and Antinutritive Compositions in the Tranditional Processing of Rapeseed

Qian He　Diao Hongshen　Shen Peiyin

(Dept. of Food Resources Sci. and Eng.)

Abstract　The changes of nutritive and antinutritive compositions in the traditional processing of rapeseed were studied, the main factors influencing the feed quanlity of rapeseed meal were discussed, a mathod improving the traditional processing of rapeseed and increasing the feed quantity of rapeseed meal was put up in this paper.

Subject-words　Bird rape; Phytic acid; Amino acids; Tannin; Cellulose/Glucosinolate

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net