

文章编号:1673-1689(2005)04-0017-05

菜籽仁混合挤压脱除硫甙

林云鉴, 刘当慧, 乐国伟

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 在实验室挤压机上, 通过菜籽仁和玉米粉混合挤压, 筛选了脱毒添加剂种类, 考察了添加剂质量分数、挤压温度、螺杆转速及原料水分对菜籽仁硫甙脱除率的影响。结果表明: 菜籽仁和玉米粉混合可实现稳定挤压脱毒; 与其它添加剂比较, 添加剂(A+B)对硫甙降解脱除效果更显著, 硫甙脱除率可高于98%。最合理的混合挤压加工条件为: (A+B)添加量为0.263%+0.179%, 挤压温度130℃, 螺杆转速95 r/min, 原料水分质量分数为12.0%。

关键词: 菜籽仁; 混合挤压; 硫甙脱除率; 挤压条件; 优化

中图分类号: S 816

文献标识码: A

Study on Removing Glucosinolates of Rapeseed Kernels by Mixing Extrusion

LIN Yun-jian, LIU Dang-hui, LE Guo-wei

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: In the laboratory extruder, extruding the mixing meal of rapeseed kernels and corn meal was carried out. The effect of different additives, dosage of A+B additives, extruding temperature, screw rotate speed of extruder and the moisture of the mixing meal of rapeseed kernels and corn meal on the removing rate of Glucosinolates was studied. The results showed that, continuous extrusions could be achieved by extruding the mixing meal of rapeseed kernels and corn meal (1:1), the effect of A+B additives on the removing rate of Glucosinolates is more remarkable than other additives, the removing rate of Glucosinolates of more than 98% could be achieved; the effect of the dosage of A+B additives on the removing rate of Glucosinolates was the most remarkable factor among the conditions considered. The optimum extruding conditions were as follows: dosage of A+B additives 0.263%+0.179%, extruding temperature 130℃, screw rotate speed of extruder 95 r/min, moisture content 12.0%.

Key words: rapeseed kernels; mixing extrusion with corn meal; the removing rate of Glucosinolates; extruding conditions; optimization

油菜籽经脱皮去除绝大部分纤维素、单宁、色素等抗营养因子, 其中毒性最强的硫甙富集在菜籽仁中, 必须将其降解去除。以往许多研究者对菜籽

饼粕的毒性及组织病理学、硫甙的降解条件和途径及脱毒方法进行了较深入的研究, 但针对菜籽仁的脱毒和加工利用研究甚少。据研究报道, 硫甙的酶

收稿日期: 2004-08-28; 修回日期: 2004-10-28.

基金项目: 国家“星火计划”科技项目(2001EA691011)资助课题.

作者简介: 林云鉴(1964-), 男, 江苏无锡人, 副教授, 粮食、油脂与植物蛋白工程博士研究生.

水解产物主要是异硫氰酸酯 ITC 和噻唑烷硫酮 OZT,而化学和湿热降解产物主要是腈^[1]。肉鸡饲养试验证明,腈比 OZT、ITC 的毒性强 2~3 倍^[2]。因此,降解除菜籽仁中硫甙时,应尽量避免大量腈的产生。据资料报道,在水分 15.5%、温度 55℃ 条件下,1 min 内就有 90% 的硫甙被酶分解,其主要产物是 OZT 和 ITC^[3]。此外,加压热处理有助于硫甙的降解,但随加压热处理时间的延长,硫甙降解为腈的比例也相应增大^[4]。鉴于上述分析,作者采用高温高压短时挤压脱毒方法,在挤压机预热段提供适宜的酶降解温度和水分,使菜籽仁中硫甙在内源性芥子酶作用下短时间内大量酶解为 OZT 和 ITC,其余硫甙在挤压段随着温度和压力的升高进一步充分热降解,当菜籽仁被挤出模孔时,挥发性的 OZT、ITC 和腈被骤然减压产生的汽提作用而挥发脱除,从而达到脱毒的目的。作者对菜籽仁的稳定挤压条件进行了探索,在此基础上筛选了脱毒剂,并就脱毒剂剂量、挤压温度、挤压螺杆转速和原料水分对硫甙脱除率的影响进行单因子实验研究,最终以正交实验法优化了菜籽仁挤压脱毒的工艺条件。

1 材料与方 法

1.1 实验材料及仪器设备

1.1.1 菜籽仁 按干法脱皮工艺制备^[5],其中水分质量分数 5.20%,粗脂肪质量分数 49.43%;玉米粉:江南大学饲料工艺实验室提供。

1.1.2 主要仪器设备 离心机:LD4-2 型,北京医用离心机厂产品;电热恒温水浴锅:HHS-6 型,上海天平仪器厂产品;水浴恒温振荡机:SHZ88-1 型,江苏太仓横泾通讯器材厂产品;鼓风电热恒温干燥箱:101-1 型,上海市实验仪器总厂产品;紫外可见分光光度计:UV-240 型,日本岛津公司产品;卧式双螺带混合机:HJJ-20 型,江苏邗江粮机厂产品;单螺杆挤压机:SJ-45 型注塑机改造,主要工作参数如下:电机最大耗用功率:7 kW;电热圈加热耗用最大功率:2.6 kW;挤压段温度:100~140℃;预热段温度:50~100℃;螺杆直径:45 mm;螺杆螺距:48 mm;螺杆长径比(L/D):18:1;螺纹升角:30°;螺杆转速:60~120 r/min;调速器变速比:8:1;模板模孔规格:D 5 mm×4 mm。

1.1.3 主要化学试剂 二氯甲烷:AR,上海试剂一厂产品;氨水:AR,宜兴市第二化学试剂厂产品;乙醇:AR,上海振兴化工一厂产品;甲酸:AR,上海试剂一厂产品;脱毒添加剂 A、AR,宜兴市化学试
万方数据

剂厂产品。

1.2 测定方法

1.2.1 水分的测定 105℃恒重法, AOAC 法。

1.2.2 温度的测定 将 3 根水银温度计分别插入单螺杆挤压机外套上的输送段、增压段和挤压模口段,试验中即时读数测定各段的温度,前 2 根为预热温度,挤压模口段为挤压温度。

1.2.3 硫甙的测定 紫外硫脲法(Wetter 法)^[6,7]。

1.2.4 硫甙脱除率 分别以 1.2.3 法测定挤压前原料的总硫甙质量分数(ITC+OZT)为 A,挤压后样品总硫甙质量分数为 B,按下式计算:

$$\text{硫甙脱除率}(\%) = \frac{(A-B)}{A} \times 100\%$$

1.2.5 粗脂肪的测定 索氏抽提法^[8]。

1.2.6 汽提水分挥发率 分别以 1.2.1 法测定挤压前原料的水分质量分数为 W1,挤压后样品水分质量分数为 W2,按下式计算:

$$\text{汽提水分挥发率}(\%) = \frac{(W1-W2)}{W1} \times 100\%$$

1.3 实验方法

1.3.1 原料预处理

1) 混合挤压料:菜籽仁采样测定总硫甙质量分数 A,分别称取菜籽仁和玉米粉各 2.5 kg,加入混合机混合 3 min,取样测定混合料水分、粗脂肪质量分数,备用。

2) 加脱毒剂混合挤压料:菜籽仁采样测定总硫甙质量分数 A,分别称取菜籽仁 2.5 kg 加入混合机,取各种脱毒添加剂溶液(或配成溶液),按比例边混合边喷雾加入菜籽仁,再加入玉米粉 2.5 kg 混合 3 min,分别取样测定混合料水分、粗脂肪质量分数后挤压脱毒。

1.3.2 挤压试验 通电预热螺旋挤压机,待预热段和挤压段达到试验温度时,开启挤压机,调节变速挡到所需螺杆转速。待空载运转正常,先加入预备原料使挤压机稳定工作,保持预热段和挤压段温度,再加 5 kg 试验料在试验条件下稳定挤压。在挤压机出口取样,冷却后测定水分、粗脂肪和总硫甙质量分数。

2 结果与讨论

2.1 不同挤压方式对菜籽仁挤压加工状况和脱毒的影响

菜籽仁脂肪质量分数高达 45%~50%,要采用挤压加工方法脱除硫甙,就必须获得连续稳定的挤压加工。

2.1.1 菜籽仁直接挤压 表1表明,菜籽仁直接挤压,总硫甙质量分数仅略有降低,挤压温度达130℃时,硫甙脱除率仅10.90%,脱毒效果不明显。由于菜籽仁含脂肪很高,在挤压机膛内塑性和流动性好,不能使机膛内产生较高压力,且在较短时间就挤出模口,硫甙未得到降解脱除。但出料水分变化显示,随着挤压温度的提高,模口汽提水分挥发率明显提高,这种汽提作用对硫甙降解物脱除是十分重要的。

出料脂肪质量分数变化表明,挤压破坏了菜籽仁中细胞组织,大量脂肪渗出,而挤压后菜籽仁颗粒结构组织化,降低了其持油性,使挤压后菜籽仁脂肪质量分数明显减少,部分油脂从挤压菜籽仁颗粒中渗出。

2.1.2 菜籽仁与玉米粉混合挤压 挤压机入机原料脂肪质量分数高是挤压膛内压力偏低的主要原因,对于淀粉和蛋白质为主的物料,在其脂肪质量分数低于30%时才可能获得较稳定的挤压加工,

因此可采用混合挤压降低入机原料脂肪质量分数。根据玉米的化学组成和饲用特性,并考虑到混合挤压产品的应用,选用玉米粉和菜籽仁混合挤压。玉米粉中脂肪质量分数4%~6%,故以玉米粉和菜籽仁质量混合比1:1进行混合挤压试验。

表2混合挤压试验显示,挤压后硫甙脱除率比直接挤压有显著提高,且与挤压温度呈正相关,挤压温度达到140℃时,硫甙脱除率可达77.96%,但仍不够理想。从挤压产品色泽来看,随温度升高,产品色泽也加深,其内在本质即美拉德反应剧烈,有效赖氨酸损失大。从外观上也降低了产品的商品价值。因此,必须寻求在较低温度下提高硫甙脱除率的加工条件。挤压试验观察及出料脂肪质量分数都显示,混合挤压已没有油脂渗出挤压颗粒。在挤压机模口可观察到刚出模口的颗粒表面带有许多油脂泡沫,是由水分汽化引起的。随着泡沫不断破裂,水汽挥发,表面油脂又被重新吸收进入颗粒中。

表1 直接挤压中温度对硫甙脱除率的影响

Tab.1 The effects of the extruding temperature with pure rapeseed kernels on the removing rate of Glucosinolates.

挤压温度/℃	出料水分质量分数/%	汽提水分挥发率/%	出料脂肪质量分数/%	ITC质量分数/(mg/g)	OZT质量分数/(mg/g)	总硫甙质量分数/(mg/g)	脱除率/%
100	3.85	26.0	25.61	26.64	16.76	43.40	0
110	3.64	30.0	29.73	25.94	16.82	42.76	1.47
120	3.41	34.4	35.04	26.65	16.23	42.88	1.20
130	2.48	52.3	34.34	23.38	15.29	38.67	10.90

注:螺杆转速:85 r/min;预热段温度:65℃,90℃。

表2 混合挤压中温度对硫甙脱除率的影响

Tab.2 The effects of the extrusion temperature with the mixing meal of rapeseed kernels and corn meal on the removing rate of Glucosinolates.

挤压温度/℃	出料水分质量分数/%	汽提水分挥发率/%	出料脂肪质量分数/%	ITC质量分数/(mg/g)	OZT质量分数/(mg/g)	总硫甙质量分数/(mg/g)	脱除率/%	产品色泽
120	6.84	34.2	26.34	2.47	1.85	4.32	48.26	棕黄
125	6.23	40.1	25.83	1.82	1.64	3.46	58.56	浅棕
130	5.62	46.0	24.94	1.88	1.4	3.31	60.28	棕
135	4.99	52.0	25.21	1.94	1.01	2.95	64.67	褐
140	3.76	63.8	25.46	1.18	0.66	1.84	77.96	黑褐

注:混合料水分质量分数:10.04%;混合料粗脂肪质量分数:26.54%;螺杆转速:85 r/min;预热段温度:80℃,100℃。

2.2 菜籽仁混合挤压脱毒工艺条件研究

据资料报道,酸、碱或某些金属盐有助于硫甙的降解,可作为菜籽饼粕的脱毒剂^[9],为了在较低挤压温度下进一步提高硫甙脱除率,作者对脱毒添

加剂的种类和用量及相应的加工条件进行研究。

2.2.1 脱毒添加剂种类、挤压温度对硫甙脱除率的影响 图1显示,碱性添加剂质量分数为1%的氨对硫甙降解无促进作用,硫甙脱除率与对照组相

似。酸性添加剂和金属盐类添加剂 A 和 B,对硫甙脱除有明显促进作用,单独添加及混合挤压温度为 135 ℃时,都可使硫甙脱除率达到 95%。而质量分数为 1.5%的甲酸组呈现出与挤压温度的协同作用,随挤压温度的提高,硫甙脱除率提高幅度最大。值得注意的是,添加剂 A 和 B 同时添加时,对硫甙降解的促进作用最大, A 和 B 添加量分别为 0.263%和 0.179%,挤压温度 120 ℃时,硫甙脱除率即可达到 96.64%,这对在较低挤压温度下脱除硫甙具有重要意义。因此,作者以(A+B)作为脱毒添加剂进行进一步研究。

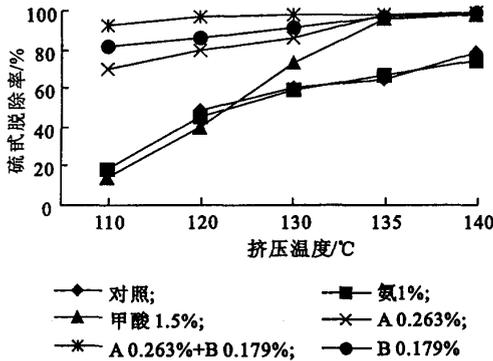


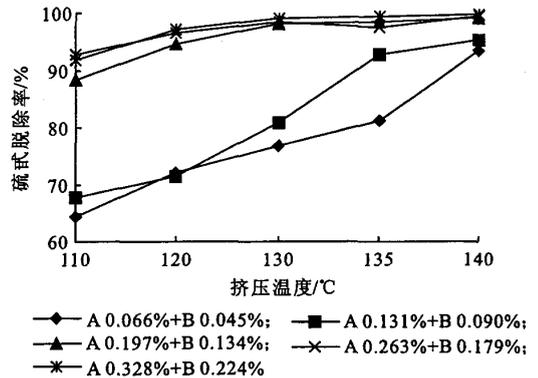
图 1 各种脱毒添加剂与硫甙脱除率的关系

Fig. 1 The relation between the additives and the removing rate of Glucosinolates

2.2.2 添加剂质量分数对脱毒效果的影响 图 2 显示,硫甙脱除率与(A+B)添加剂量和挤压温度都呈正相关。(A+B)添加剂质量分数达 0.263%+0.179%、挤压温度为 130 ℃时,硫甙脱除率即可高于 98%。(A+B)添加剂质量分数小于 0.197%+0.134%时,硫甙脱除率开始有明显下降。在保证硫甙脱除率的前提下,增加添加剂用量已不能降低挤压温度,挤压温度低于 120 ℃时,硫甙脱除率已开始加速下降。另一方面,随着添加剂剂量的减少,要保证较高硫甙脱除率所需的挤压温度就较高。因此,一定的挤压温度是硫甙降解的必要条件。

2.2.3 螺杆转速对硫甙脱除率的影响 螺杆转速是挤压机的重要工作参数,直接影响到物料在挤压机腔内的压力和时间,其大小也决定了挤压机的生产率。图 3 显示,硫甙脱除率与螺杆转速呈负相关,随螺杆转速的提高,混合挤压菜籽仁中残余硫甙增加,硫甙脱除率降低。螺杆转速大于 95 r/min 后,硫甙脱除率下降速率增大,这是由于转速提高,加速了挤压物料在挤压腔内的推进速度,缩短了菜籽仁在挤压腔内的停留时间,从而使部分硫甙未能降解

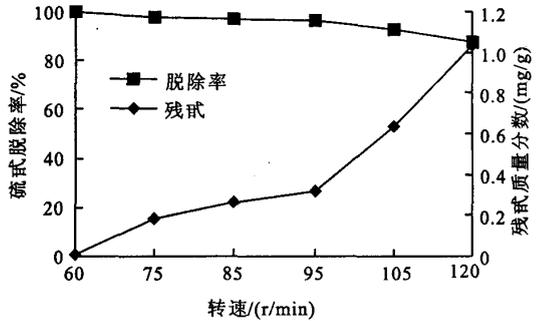
就挤出模口而残留在挤压颗粒中。



螺杆转速:85 r/min;预热段温度:80 ℃,100 ℃

图 2 (A+B)添加剂质量分数与硫甙脱除率的关系

Fig. 2 The relation between the dosage of A+B additives and the removing rate of Glucosinolates



预热段温度:80,100 ℃;(A+B):0.263%+0.179%

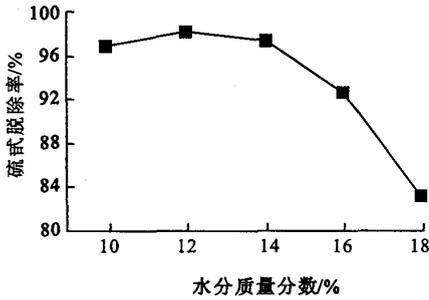
图 3 螺杆转速与硫甙脱除率的关系

Fig. 3 The relation between the screw rotate speed of extruder and the removing rate of Glucosinolates

2.2.4 原料水分质量分数对硫甙脱除率的影响 无论硫甙的酶降解或是热降解和化学降解,其化学本质都是硫甙的水解反应,因此一定的水分活度是硫甙降解的必要条件。从图 4 试验结果来看,原料水分质量分数为 8.47%~12.42%已能保证硫甙降解对水分的需要,硫甙脱除率均大于 95%。当原料水分再增加,挤压物料塑性和流动性有较大提高,加快了挤出速率,使菜籽仁在挤压腔内停留时间缩短,降解反应不够充分,挤压后残余硫甙增多,硫甙脱除率开始明显下降。水分质量分数为 17.67%时,硫甙脱除率已降至 83.23%。

2.3 正交实验优化菜籽仁混合挤压脱毒工艺条件 以上单因子试验初步表明,(A+B)质量分数、挤压温度、螺杆转速和原料水分质量分数为硫甙脱除率的主要影响因子。为考察这些因子的协同作用,以上述 4 个因子各取 3 个水平,进行 L₉(3⁴)正交实验优化脱毒工艺条件。实验设计和结果分析见

表 3、表 4 和表 5.



预热段温度:80,100 ℃;A 0.263%+B 0.179%

图 4 原料水分质量分数与硫甙脱除率的关系

Fig. 4 The relation between the moisture of the mixing meal of rapeseed kernels and corn meal and the removing rate of Glucosinolates

表 3 正交实验因子 $L_9(3^4)$ 水平表

Tab. 3 The factors and level of orthogonal test

水平	因素			
	挤压温度 A/℃	(A+B)质量分数 B/%	转速 C/(r/min)	水分质量分数 D/%
1	120	0.131+0.090	90	11.0
2	125	0.197+0.134	95	12.0
3	130	0.263+0.179	100	13.0

表 4 正交试验结果与分析

Tab. 4 The results and analysis of orthogonal test

水平	因素				脱除率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	73.26
2	1	2	2	2	93.32
3	1	3	3	3	91.43
4	2	1	2	3	76.86
5	2	2	3	1	89.18
6	2	3	1	2	96.92
7	3	1	3	2	78.14
8	3	2	1	3	98.76
9	3	3	2	1	97.46
K1	258.01	228.26	268.94	259.90	
K2	262.96	281.26	267.64	268.38	
K3	274.36	285.81	258.75	267.05	
k1	86.00	76.09	89.65	86.63	
k2	87.65	93.75	89.21	89.46	
k3	91.45	95.27	86.25	89.02	
R	5.45	19.18	3.40	2.83	

由表 4 的 R 值极差分析结果可知,各因子对硫甙脱除率的影响顺序为: $B > A > C > D$.

由表 5 方差分析结果可知,添加剂质量分数是影响硫甙脱除率的主要因素,挤压温度、螺杆转速和原料水分质量分数在试验水平范围内影响不够显著.随着添加剂质量分数增大,硫甙脱除率显著提高,故选用 0.263%+0.179%;考虑到赖氨酸等热敏性营养素的保护,挤压温度不能过高,故选用 130℃;螺杆转速提高,有利于提高加工能力,减少加工电耗,故选用 95 r/min;原料水分质量分数选用 12.0%. 故最合理的挤压脱毒加工条件为 $A_3 B_3 C_2 D_2$.

表 5 正交实验方差分析表

Tab. 5 The analysis of orthogonal test

来源	平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	46.87	2	23.44	3.38	
B	682.41	2	341.21	49.17	**
C	20.51	2	10.26	1.48	
D	13.87	2	6.94		

$F_{0.025}(2,2)=39.00$ $F_{0.1}(2,2)=9.00$

3 结 论

1) 菜籽仁和玉米粉以质量比 1:1 混合挤压,可获得稳定的挤压效果,挤压颗粒中基本无脂肪渗出.

2) 提高混合挤压温度,可增加出模时汽提水分挥发率,有利于挥发性硫甙降解产物的脱除.但挤压温度超过 135℃后,挤压产物的色泽较差,影响商品价值.

3) 脱毒添加剂(A+B)在混合挤压过程中,对硫甙降解脱除有显著作用,硫甙脱除率可高于 98%. (A+B)添加剂质量分数、挤压温度、螺杆转速、原料水分质量分数对混合挤压硫甙脱除有影响,最合理的混合挤压加工条件为:(A+B)添加剂质量分数 0.263%+0.179%,挤压温度 130℃,螺杆转速 95 r/min,原料水分质量分数 12.0%.

(下转第 25 页)

参考文献:

- [1] 童桥, 聂松青, 林克椿. 海藻糖对脂质体在干燥-再水化过程中的保护作用[J]. 生物化学杂志, 1992, 12(8): 711-714.
- [2] 童桥, 聂松青. 糖和膜质的相互作用[J]. 生理科学进展, 1996, 27: 123-128.
- [3] Scherphof G, Crommelin D. Cells involved in removing liposomes from the blood circulation; why are they so special[J]. *J Liposome Res*, 1996, 6(1): 19-32.
- [4] Epand R M, Bryan T C. Hexagonal phase forming propensity detected in phospholipid bilayers with fluorescent probes[J]. *J Biochemistry*, 1992, 31: 1550-1554.
- [5] 平其能. 现代药剂学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1998. 588-600.
- [6] John H C, Lois M C, John F C. Stabilization of dry phospholipids bilayers and proteins by sugar[J]. *J Biochemistry*, 1987, 242: 1-10.
- [7] Liu D. Liposome clearance; how much do we know about the biological factors that control the process[J]. *J Liposome Res*, 1996; 6(1): 1-2.
- [8] Papahadjopoulos D. Fate of liposome in vivo; a brief introductory review[J]. *J Liposome Res*, 1996; 6(1): 3-17.
- [9] Han Xianlin, Gross R W. Nonmonotonic alterations in the fluorescence anisotropy of polar head group labeled fluorophores during the lamellar hexagonal phase of phospholipids[J]. *J Biophysical Journal*, 1992, 63: 309-315.

(责任编辑: 朱明)

(上接第 21 页)

参考文献:

- [1] 刘多敏, 黄漱石, 胡之杰, 等. 菜籽粕化学脱毒的理论基础[J]. 中国油脂, 1991, 2: 2-6.
- [2] 包承玉. 江苏省菜籽饼粕利用研究(鉴定资料)[R]. 南京: 江苏省农科院, 1994. 1-7.
- [3] 刘多敏, 黄漱石, 吴祥锦, 等. 添加剂对芥子甙降解的影响[J]. 中国油脂, 1994, 4: 29-32.
- [4] 钱和. 硫代葡萄糖甙降解化学与油菜籽脱毒工艺的研究[D]. 无锡: 无锡轻工业学院, 1994.
- [5] 林云鉴, 刘当慧. 油菜籽干法脱壳工艺技术研究[J]. 无锡轻工大学学报, 1997, 4/A: 51-55.
- [6] WETTER L R, YOUNGS C G. A thiourea-UV assay for total glucosinolate content in rapeseed meals[J]. *J American Oil Chemistry Society*, 1976, 53: 162-164.
- [7] 胡之杰. 菜籽粕中芥子甙的水解产物-异硫氰酸酯和噻唑烷硫酮的测定[J]. 中国油脂, 1991, 5: 22-24.
- [8] 无锡轻工业学院. 粮油化学实验讲义[R]. 无锡: 无锡轻工业学院, 1995.
- [9] 杜长安. 菜籽粕热压法脱毒新工艺研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1996, 9: 59-62.
- [10] MANSOUR E H. Effect of processing on the anti-nutritive factors and nutritive of rapeseed products[J]. *Food Chemistry*, 1993, 47: 247-252.
- [11] RONALD R S. The effects of dry extrusion of rapeseed with other feedstuffs upon its nutritional value and anti-thyroid activity[J]. *J Sci Food Agric*, 1986, 37: 136-140.
- [12] JOHN T F. Enhancing direct solvent extraction of oilseeds by extrusion preparation[J]. *Oil Mill Gazetteer*, 1986, 11: 30-35.
- [13] 陈春雷. 油料挤压膨化预处理对油脂的影响[J]. 中国油脂, 1992, 6: 11-13.
- [14] 叶凤娟. 油料膨化机理及其影响因素[J]. 武汉粮食工业学院学报, 1992, 4: 8-11.

(责任编辑: 朱明)