

棉籽中黄酮的提取、纯化及主要成分分析

额尔敦巴雅尔,王琦铭,云雪艳,陈倩茹,董同力嘎

(内蒙古农业大学 食品科学与工程系,呼和浩特 010000)

摘要:以脱脂棉籽粕为原料,采用溶剂法提取其中的黄酮,并用大孔吸附树脂进行纯化。以超高效液相色谱-串联四级杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)联用技术对棉籽黄酮的化学成分进行分析与鉴定。结果表明:棉籽黄酮的最佳提取条件为70%乙醇作为提取溶剂,料液比1:8,提取温度25℃,提取时间5h;大孔吸附树脂纯化的最优条件为选用D101大孔吸附树脂,样品溶液pH4,解吸剂为70%乙醇,解吸液流速为2BV/h。在最佳提取条件下,所得粗棉籽黄酮的纯度为23.4%。在最佳纯化条件下,棉籽黄酮的纯度提高到57.9%。棉籽黄酮中共鉴定出黄酮类化合物25种,以槲皮素和山奈酚黄酮骨架为主。

关键词:棉籽;黄酮类化合物;大孔吸附树脂;UPLC-Q-TOF-MS

中图分类号:TS222+.1;Q58 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)06-0108-07

Extraction, purification and main components analysis of cottonseed flavonoids

Eerdunbayaer, WANG Qiming, YUN Xueyan,
CHEN Qianru, DONG Tungalag

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010000, China)

Abstract: Defatted cottonseed meal was used as the material, and the flavonoids were extracted with solvent and purified with macroporous adsorption resin. The chemical constituents of cottonseed flavonoids were analysed and identified by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS). The results showed that the optimal conditions for extracting flavonoids from defatted cottonseed meal with solvent method were obtained as follows: solvent (ethanol) volume fraction 70%, material-liquid ratio 1:8, extraction temperature 25℃, extraction time 5 h. Under the optimal conditions, the purity of the crude cottonseed flavonoids was 23.4%. The optimal purification conditions with macroporous adsorption resin were obtained as follows: D101 resin, pH of the sample solution 4, 70% ethanol used as the desorption solution, desorption solution flow rate 2 BV/h. Under these conditions, the purity of the purified cottonseed flavonoids was 57.9%. A total of 25 flavonoids were identified, dominated by quercetin and kaempferol flavonoids.

Key words: cottonseed; flavonoids; macroporous adsorption resin; UPLC-Q-TOF-MS

我国的棉花产量居世界前列,棉籽年产量已超过1 000万t。棉籽脱壳后棉仁中含油脂30%~33%,含蛋白质35%~38%,是重要的油脂资源和植物蛋白资源^[1-3]。研究表明,棉籽黄酮类化合物

主要包括黄烷醇、二氢查耳酮、查耳酮、黄烷酮、黄烷-3,4-二醇、黄酮、花色苷、苯基香豆素、二氢黄酮醇、黄酮醇、缩合单宁等^[4-8]。黄酮类物质具有较好的生理活性,如抗肿瘤和抗氧化作用,舒张冠脉、改善微循环、抗血栓以及保护心脑血管作用,对治疗冠心病以及高血压均有一定疗效^[9-10]。还有研究报道棉仁中槲皮素骨架的黄酮类物质具有很强的抗抑郁作用^[11-14]。

目前国内外对棉籽中黄酮类化合物的提取研究

收稿日期:2020-07-20;修回日期:2021-03-09

基金项目:内蒙古农业大学学校引进项目(DC1900007017)

作者简介:额尔敦巴雅尔(1985),男(蒙古族),讲师,博士,主要从事功能性食品研究(E-mail)eerdun3@163.com。

通信作者:董同力嘎,教授(E-mail)dongtlg@163.com。

较少,且大部分采用热水提取法、紫外吸收光谱法^[15]等对棉籽中黄酮类化合物进行提取、鉴定,鲜少提及棉籽中黄酮类化合物的纯化。大孔吸附树脂吸附力较强、稳定性好、方便快捷、成本低,适用于黄酮类化合物的纯化。

本研究采用溶剂提取,并结合大孔吸附树脂纯化法对棉籽中黄酮类化合物进行提取、纯化。基于UPLC-Q-TOF-MS技术,结合Scifinder、Chemspider、UNIFI数据库筛查,主要针对棉籽提取物中黄酮类化合物的成分进行结构推断。通过进一步筛选棉籽中黄酮类物质,为开发治疗和预防心血管疾病药物提供基础实验室数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

棉籽,呼和浩特市农业园区。

乙腈、甲酸、乙醇,均为色谱纯,天津市永大化学试剂公司;HPD-400(比表面积550~600 m²/g,平均孔径9~10 nm)、ADS-21(比表面积80~100 m²/g,平均孔径15~21 nm)、AB-8(比表面积450~530 m²/g,平均孔径13~14 nm)、D101(比表面积600~700 m²/g,平均孔径25~84 nm)、S-8(比表面积320~420 m²/g,平均孔径28~30 nm)大孔吸附树脂,西安蓝晓科技新材料股份有限公司;芦丁(纯度≥95%),上海源叶生物。

Acquity UPLC与G2 Q/TOF联用系统、Waters超高效液相色谱仪(配有紫外检测器和Acquity UPLC H-Class系统),美国Waters公司;FZ102微型植物粉碎机;Millipore Q超纯水器,美国Millipore公司;TH-300BQ数控超声波。

1.2 试验方法

1.2.1 棉籽中黄酮的提取

将棉籽置于60℃烘箱中干燥后粉碎,采用正己烷脱脂处理后得脱脂棉籽粕备用^[3]。精密称取一定质量的脱脂棉籽粕,按一定料液比加入一定体积分数的乙醇溶液,在一定温度下超声提取一定时间后,过滤,挥干溶剂,于烘箱中干燥得粗棉籽黄酮。

1.2.2 大孔吸附树脂的选择

1.2.2.1 棉籽黄酮样品溶液的制备

称取2.0 g粗棉籽黄酮,用20 mL无水乙醇溶解,并加蒸馏水至1 000 mL,得到质量浓度为2.0 mg/mL的粗棉籽黄酮样品溶液,放入4℃冰箱备用。

1.2.2.2 大孔吸附树脂的前处理

分别称量6 g大孔吸附树脂,置于无水乙醇中浸泡6 h,然后直接装柱。装柱后先用无水乙醇冲洗柱子3遍,再依次用体积分数为80%、60%、50%、

40%、20%的乙醇溶液以及蒸馏水各冲洗柱子3遍,备用。

1.2.2.3 大孔吸附树脂吸附率和解吸率的测定

室温下向经前处理后的大孔吸附树脂柱中缓慢倒入40 mL质量浓度为2.0 mg/mL的粗棉籽黄酮样品溶液,静置30 min,打开活塞,控制流出液的速度为1 BV/h收集流出液,完毕后向玻璃柱中加入80 mL体积分数为70%的乙醇溶液,静置30 min,然后打开活塞,控制解吸液流出速度为1 BV/h,收集解吸液。根据式(1)计算大孔吸附树脂对棉籽黄酮的吸附率,根据式(2)计算解吸率。

$$E = (A_0 - A_c) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$D = A_b / (A_0 - A_c) \times 100\% \quad (2)$$

式中: E 为大孔吸附树脂吸附率; A_0 为样品溶液在250 nm的吸光度; A_c 为吸附后流出液在250 nm的吸光度; D 为解吸率; A_b 为解吸液在250 nm的吸光度。

1.2.3 大孔吸附树脂静态吸附曲线的测定

在带塞子的瓶子中放入4.0 g优选的经前处理的大孔吸附树脂(未装柱),加入1.0 mg/mL粗棉籽黄酮样品溶液80 mL,室温下放入恒温振荡器之中摇匀,每隔15 min取样,测定其在250 nm处的吸光度,以时间为横坐标、吸附量为纵坐标绘制曲线,获得大孔吸附树脂的静态吸附曲线,根据静态吸附曲线得出上样后平衡时间。按式(3)计算大孔吸附树脂的吸附量。

$$Q_t = [(A - A_t) \times C \times V] / (A \times m) \quad (3)$$

式中: Q_t 为吸附量,mg/g; A 为初始样品溶液在250 nm处的吸光度; A_t 为吸附后 t 时间样品溶液在250 nm处的吸光度; C 为初始样品溶液的质量浓度,mg/mL; V 为样品溶液的体积,mL; m 为大孔吸附树脂的质量,g。

1.2.4 大孔吸附树脂纯化棉籽黄酮

室温下向优选的经前处理的大孔吸附树脂柱中以质量浓度为2.0 mg/mL的粗棉籽黄酮溶液进行上样,控制流出液的速度为1 BV/h,待吸附达到了泄漏点(泄漏点是指该位置流出液的吸光度为样品溶液吸光度的1/10)之后,向玻璃柱中加入一定体积分数的乙醇溶液进行解吸,控制解吸液流速在一定值,收集解吸液并测定其在200~500 nm处的吸光度。将解吸液挥干溶剂,在烘箱中干燥即得纯化的棉籽黄酮。

1.2.5 黄酮含量的测定

1.2.5.1 标准曲线的绘制

称取0.1 g芦丁标准品,用体积分数为30%的

乙醇溶液溶解后并定容至 1 000 mL,得到质量浓度为 0.1 mg/mL 的芦丁标准储备液。分别取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 芦丁标准储备液于比色管中,分别加入 0.6 mL 质量分数为 5% 的亚硝酸钠溶液,混匀放置 6 min,再分别加入 0.6 mL 质量分数为 10% 的硝酸铝溶液,混匀放置 6 min,然后再分别加入 8 mL 质量分数为 5% 的氢氧化钠溶液,再用体积分数为 30% 的乙醇溶液稀释容至 20 mL,摇匀之后放置 15 min,测定 250 nm 下的吸光度^[16]。以芦丁的质量浓度(x)为横坐标,以吸光度(y)为纵坐标绘制标准曲线,得到标准曲线回归方程($y = 9.14x + 0.03, R^2 = 0.996$)。

1.2.5.2 样品中黄酮含量的测定

取棉籽黄酮提取液(挥干溶剂的)或棉籽黄酮粉,用体积分数为 30% 的乙醇溶液稀释或溶解后,按 1.2.5.1 加入显色剂,在 250 nm 下测定吸光度,再根据标准曲线回归方程计算棉籽黄酮提取液或棉籽黄酮粉中黄酮的含量。

1.2.6 黄酮得率的计算

按式(4)计算黄酮得率(Y)。

$$Y = C \times V / m \times 100\% \quad (4)$$

式中: C 为棉籽黄酮提取液中黄酮含量,mg/mL; V 为黄酮提取液体积,mL; m 为脱脂棉籽粕的质量,mg。

1.2.7 棉籽中黄酮类化合物成分鉴定

采用 UPLC-Q-TOF-MS 检测棉籽中黄酮类化合物成分。

1.2.7.1 样品溶液及标准品制备

称取 1 mg 芦丁标准品或大孔吸附树脂纯化的棉籽黄酮样品,溶于 10 mL 50% 的乙腈-水溶液中,经 15 000 r/min 离心,取上清液,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,既得标准品溶液或供试品溶液。

1.2.7.2 UPLC 色谱条件

Acquity UPLC BEH-18 色谱柱(2.1 mm \times 150 mm \times 1.7 μm);流动相为 0.5% 甲酸水溶液(A)、乙腈溶液(B),流速 0.4 mL/min;梯度洗脱程序为 0 ~ 3 min 20% A,3 ~ 50 min 20% ~ 80% A,50 ~ 55 min 100% A,55 ~ 60 min 20% A;柱温 35 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL 。

1.2.7.3 质谱条件

电喷雾电离(ESI)离子源,正、负离子模式,质量扫描范围(m/z)100 ~ 2 000 g/mol,毛细管电压 3 kV(负离子模式),样品锥电压 40 V,提取锥电压 4 V,离子源温度 110 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气温度 300 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气流速 700 L/h。结合 Scifinder、Chemspider、

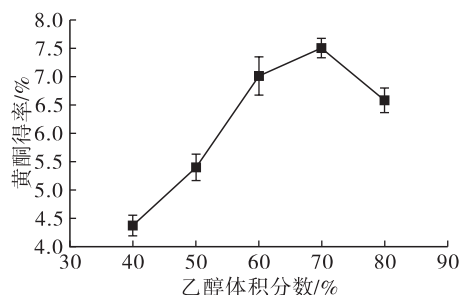
UNIFI 数据库筛查,主要针对棉籽黄酮提取物中黄酮类化合物的成分,根据其精确质量数、质谱裂解碎片、保留行为以及已知同类化合物的特征碎片等进行结构推断。

2 结果与讨论

2.1 棉籽黄酮提取条件的确定

2.1.1 乙醇体积分数的确定

乙醇体积分数对棉籽黄酮得率的影响见图 1。



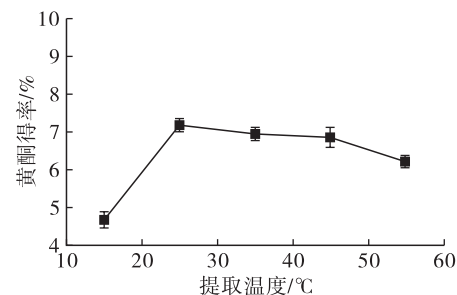
注:提取温度 25 $^{\circ}\text{C}$,料液比 1:20,提取时间 5 h。

图 1 乙醇体积分数对棉籽黄酮得率的影响

由图 1 可见:当乙醇体积分数在一定范围内时,棉籽黄酮得率随着乙醇体积分数的增加而增加,这可能是因为黄酮类物质的溶解度随着乙醇体积分数的增大而提高;当乙醇体积分数为 70% 时,黄酮得率最高;继续增加乙醇体积分数,黄酮得率开始下降,这是由于溶剂的浓度超过某个值时细胞内的蛋白质就会凝固,导致黄酮不易溶出^[17]。因此,选择 70% 作为最佳的乙醇体积分数。

2.1.2 提取温度的确定

提取温度对棉籽黄酮得率的影响见图 2。



注:乙醇体积分数 70%,料液比 1:20,提取时间 5 h。

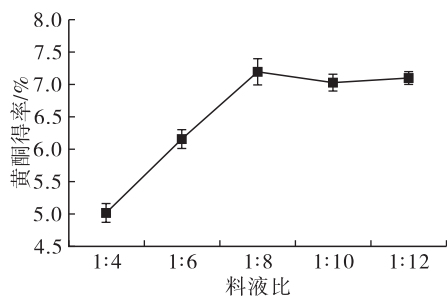
图 2 提取温度对棉籽黄酮得率的影响

由图 2 可见,随着提取温度的升高,棉籽黄酮得率呈先上升后缓慢下降的趋势,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时黄酮得率最高。因此,选择 25 $^{\circ}\text{C}$ 作为最佳提取温度。

2.1.3 料液比的确定

料液比对棉籽黄酮得率的影响见图 3。由图 3 可见,当料液比在一定范围内时,棉籽黄酮得率随着料液比的增加而增加,而当料液比达到一定值后,黄酮溶出量变化较小。料液比为 1:8、1:10、1:12 时黄

酮得率相差不大。因此,选择 1:8 作为最佳的料液比。

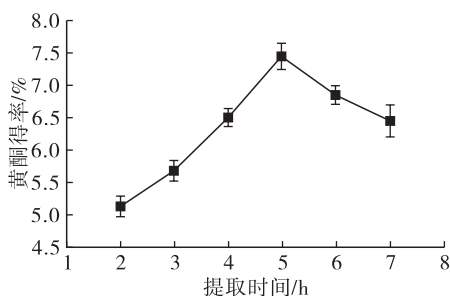


注:乙醇体积分数 70%, 提取温度 25℃, 提取时间 5 h。

图3 料液比对棉籽黄酮得率的影响

2.1.4 提取时间的确定

提取时间对棉籽黄酮得率的影响见图 4。



注:乙醇体积分数 70%, 提取温度 25℃, 料液比 1:8。

图4 提取时间对棉籽黄酮得率的影响

由图 4 可见,随着提取时间的延长,棉籽黄酮得率不断增加,在 5 h 达到最大值,之后呈降低趋势。根据提取液颜色变化,认为可能是提取时间过长,提取液被氧化以及滋生了细菌,使提取液的颜色逐渐加深,黄酮类物质被微生物分解和利用,造成黄酮得率降低。因此,选择 5 h 作为最佳的提取时间。

综合上述试验结果,确定棉籽黄酮的最佳提取条件为:70% 乙醇溶液作为提取溶剂,料液比 1:8,提取温度 25℃,提取时间 5 h。在最佳条件下进行验证试验,棉籽黄酮得率为 7.65%,粗棉籽黄酮的纯度为 23.4%。

2.2 大孔吸附树脂的确定

按 1.2.2 的方法,测定 5 种大孔吸附树脂的吸附率和解吸率,结果见表 1。

表 1 5 种大孔吸附树脂的吸附率与解吸率 %

树脂	吸附率	解吸率
D101	70.4	71.1
ADS-21	83.4	29.2
AB-8	62.2	70.8
S-8	91.6	4.1
HPD-400	84.1	28.1

由表 1 可见,D101 大孔吸附树脂具有较高的吸

附率和解吸率。因此,选择 D101 大孔吸附树脂用于纯化棉籽黄酮。

2.3 D101 大孔吸附树脂静态吸附曲线(见图 5)

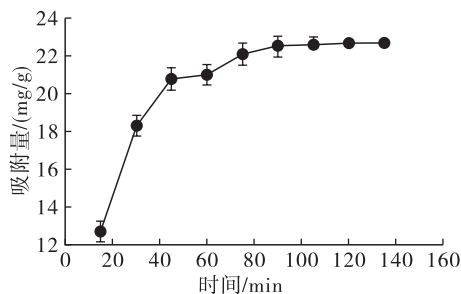


图5 D101 大孔吸附树脂静态吸附曲线

由图 5 可见,在前 45 min 内,D101 大孔吸附树脂吸附量随着吸附时间的延长而快速增加,在 45 ~ 90 min 范围内,吸附量缓慢增加,之后吸附量趋于不变,表明吸附能力达到极限。吸附平衡时 D101 大孔吸附树脂对棉籽黄酮的吸附量为 23.8 mg/g。

2.4 D101 大孔吸附树脂纯化条件的确定

2.4.1 样品溶液 pH 的确定

按 1.2.4 方法,使用不同 pH 的样品溶液进行上样,每 5 mL 收集 1 次流出液,测定流出液在 250 nm 处的吸光度,结果如图 6 所示。

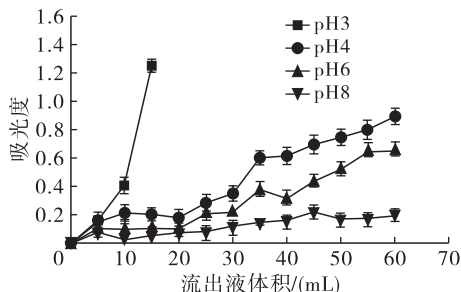


图6 样品溶液 pH 对流出液紫外吸收的影响

由图 6 可见:流出液吸光度随样品溶液 pH 的增加而降低,样品溶液酸性太强,则棉籽黄酮将与氢离子反应形成盐类物质^[18],可能干扰大孔吸附树脂的吸附力;当样品溶液偏碱性时,大孔吸附树脂本身的吸附能力会变弱,会较快地达到吸附饱和。因此,最终选择样品溶液 pH 为 4。

2.4.2 解吸剂乙醇体积分数的确定

按 1.2.4 方法,在样品溶液 pH 4、解吸液流速 1 BV/h 条件下,改变解吸剂乙醇体积分数分别为 50%、60%、70% 和 80%,收集解吸液并测定其在 200 ~ 500 nm 的吸光度,结果如图 7 所示。由图 7 可见,随着乙醇体积分数的增大,棉籽黄酮易从大孔吸附树脂解吸出来,但乙醇体积分数过大时,除解吸出大量的黄酮物质外,同时也会解吸出大量的杂质,综合考虑选择 70% 的乙醇溶液作为解吸剂。

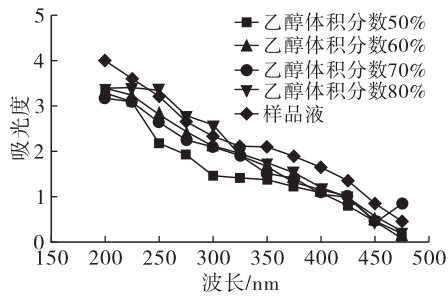


图7 解吸剂乙醇体积分数对解吸液紫外吸收的影响

2.4.3 解吸液流速的确定

按1.2.4方法,在样品溶液 pH 4、解吸剂乙醇体积分数 70% 的条件下,改变解吸液流速,每 0.25 BV 收集 1 次解吸液,测定解吸液的吸光度,结果如图 8 所示。

由图 8 可见:在解吸液流速为 1、2、3 BV/h 时,曲线形状相似,2 BV/h 的吸光度高于其他两个流速时的吸光度;在解吸液流速为 2 BV/h 时,曲线形高且聚拢,无任何拖沓,因此选择解吸流速为 2 BV/h。在整个过程中,发现在任何流速下,用 3 BV 的解吸液,就可以使吸附的黄酮被解吸,因此选择 3 BV 的

解吸液进行解吸。

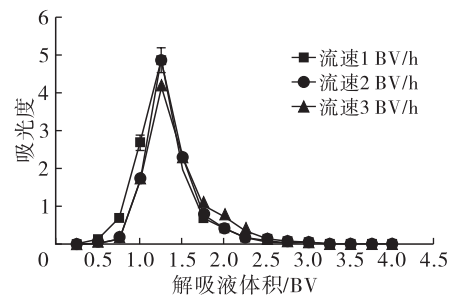


图8 解吸液流速对解吸液紫外吸附的影响

2.5 棉籽黄酮的纯度

按照 2.4 优化的 D101 大孔吸附树脂纯化条件,对棉籽黄酮进行纯化,并测定纯化的棉籽黄酮中黄酮含量,结果表明,棉籽黄酮的纯度由纯化前的 23.4% 提高到了 57.9%。

2.6 棉籽中黄酮类化合物的鉴定

通过比较正、负离子 2 种扫描模式,发现在负离子模式下质谱响应更强,故试验选择在负离子模式下进行分析,负离子模式下棉籽黄酮类化合物总离子流图如图 9 所示。

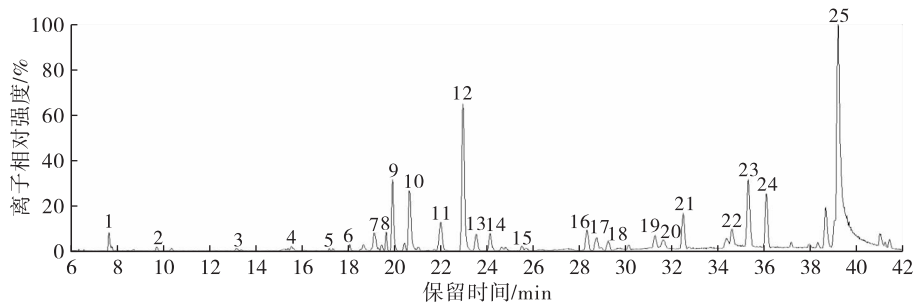


图9 负离子模式下棉籽黄酮类化合物总离子流图

黄酮类化合物相邻糖之间相差 1 个相对分子质量为 162 ($C_6H_{10}O_5$) 的六碳糖。基于 UNIFI 软件推断的裂解碎片,结合文献中的质谱数据及标准品对照方法,共鉴定了 25 个黄酮类成分,见表 2。以图 9 中 2~14 峰为例阐述黄酮类成分的鉴定过程。峰 2~14 的准分子离子峰分别为 m/z 741.633 7 $[M-H]^-$ 、 m/z 741.595 7 $[M-H]^-$ 、 m/z 595.491 7 $[M-H]^-$ 、 m/z 725.602 7 $[M-H]^-$ 、 m/z 725.600 7 $[M-H]^-$ 、 m/z 725.633 7 $[M-H]^-$ 、 m/z 579.491 8 $[M-H]^-$ 、 m/z 593.518 5 $[M-H]^-$ 、 m/z 593.518 8 $[M-H]^-$ 、 m/z 593.518 6 $[M-H]^-$ 、 m/z 593.518 5 $[M-H]^-$ 、 m/z 771.658 2 $[M-H]^-$ 、 m/z 501.424 3 $[M-H]^-$ 。峰 2~14 的每个相邻峰之间相对分子质量相差 162,它们具有相同的裂解行为,均产生丢失 $[M-H-(C_6H_{10}O_5)_n]$ 、 $[M-H-(C_6H_{10}O_5)_n-H_2O]$ 的特征碎片离子。根据裂解碎片的类型、

Acquity UPLC BEH-18 (2.1 mm \times 150 mm \times 1.7 μ m) 色谱柱上的保留行为,并结合文献报道^[16-17,19-21] 鉴定出的化合物,可将峰 2~14 分别鉴定为槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-鼠李糖苷、槲皮素-7-O-芸香糖苷、槲皮素-3- α -L-阿拉伯糖、山奈酚-3-槐二糖-7-鼠李糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖-(1-2)-4-O-鼠李糖苷、山奈酚-3-木糖基-(1-3)-鼠李糖基-(1-6)-半乳糖苷、山奈酚-3-O-半乳糖酸木糖甙、山奈酚-3-半乳糖苷-7-鼠李糖苷、槲皮素-3,7-二-O-鼠李糖苷、山奈酚-7-鼠李糖苷-4-O-葡萄糖苷、山奈酚-3- α -D-葡萄糖苷-7-鼠李糖、槲皮素-7-甲氧基-3- α -L-阿拉伯糖-吡喃糖基-(1-3)-[半乳糖基-(1-6)半乳糖苷]、6''-O-丙二酰基大豆苷。由表 2 可见,棉籽黄酮中黄酮类物质以槲皮素和山奈酚黄酮骨架为主。

表2 棉籽黄酮类物质成分信息

序号	保留时间/min	$[M-H]^{-}$ (m/z)	分子式	物质名称
1	7.96	517.423 7	$C_{24}H_{22}O_{13}$	6-O-丙二酰基木苷
2	9.71	741.633 7	$C_{32}H_{38}O_{20}$	槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-鼠李糖苷
3	13.18	741.595 7	$C_{32}H_{38}O_{20}$	槲皮素-7-O-芸香糖苷
4	15.85	595.491 7	$C_{26}H_{28}O_{16}$	槲皮素-3- α -L-阿拉伯糖
5	17.45	725.602 7	$C_{32}H_{38}O_{19}$	山奈酚-3-槐二糖-7-鼠李糖苷
6	18.22	725.600 7	$C_{32}H_{38}O_{19}$	槲皮素-3-O-芸香糖-(1-2)-4-O-鼠李糖苷
7	18.53	725.633 7	$C_{32}H_{38}O_{19}$	山奈酚-3-木糖基-(1-3)-鼠李糖基-(1-6)-半乳糖苷
8	19.61	579.491 8	$C_{26}H_{28}O_{15}$	山奈酚-3-O-半乳糖酸木糖甙
9	20.14	593.518 5	$C_{27}H_{30}O_{15}$	山奈酚-3-半乳糖苷-7-鼠李糖苷
10	20.74	593.518 8	$C_{27}H_{30}O_{15}$	槲皮素-3,7-二-O-鼠李糖苷
11	22.08	593.518 6	$C_{27}H_{30}O_{15}$	山奈酚-7-鼠李糖苷-4-O-葡萄糖苷
12	23.03	593.518 5	$C_{27}H_{30}O_{15}$	山奈酚-3- α -D-葡萄糖苷-7-鼠李糖
13	23.63	771.658 2	$C_{33}H_{40}O_{21}$	槲皮素-7-甲基醚-3- α -L-阿拉伯糖-吡喃糖基-(1-3)-[半乳糖基-(1-6)-半乳糖苷]
14	24.11	501.424 3	$C_{24}H_{22}O_{12}$	6''-O-丙二酰基大豆苷
15	25.69	639.630 1	$C_{30}H_{40}O_{15}$	芸香素 B
16	28.24	464.384 3	$C_{21}H_{21}O_{11}$	桃金娘素
17	28.80	405.470 9	$C_{25}H_{26}O_5$	6-香茅基芹菜素
18	29.39	592.534 3	$C_{27}H_{31}NO_{14}$	查耳酮
19	31.23	307.371 2	$C_{20}H_{20}O_3$	查耳酮
20	31.91	485.555 8	$C_{30}H_{30}O_6$	青蒿素
21	32.45	551.569 1	$C_{30}H_{32}O_{10}$	牛蒡素 C
22	34.84	521.587 0	$C_{30}H_{34}O_8$	苯并吡喃黄酮
23	35.65	551.569 1	$C_{30}H_{32}O_{10}$	牛蒡素 B
24	36.20	549.596 3	$C_{31}H_{34}O_9$	牛蒡酚 B
25	39.20	553.585 0	$C_{30}H_{34}O_{10}$	牛蒡酚 E

3 结论

以乙醇为溶剂,对脱脂棉籽粕中的黄酮进行提取,并采用大孔吸附树脂进行纯化。另外,基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术对棉籽黄酮进行了鉴定。通过单因素试验确定棉籽黄酮的最佳提取条件为:以 70% 乙醇为提取溶剂,料液比 1:8,提取温度 25℃,提取时间 5 h。大孔吸附树脂的最佳纯化条件为:选择 D101 大孔吸附树脂,样品溶液 pH 4,70% 乙醇为解吸剂,解吸液流速 2 BV/h。在最佳提取条件下粗棉籽黄酮纯度为 23.4%,在最佳纯化条件下所得棉籽黄酮纯度为 57.9%。棉籽黄酮中共鉴定出 25 种黄酮类化合物,包括槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-鼠李糖苷、槲皮素-3- α -L-阿拉伯糖、山奈酚-3-槐二糖-7-鼠李糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖-(1-2)-4-O-鼠李糖苷、山奈酚-3-木糖基-(1-3)-鼠李糖基-(1-6)-半乳糖苷、山奈酚-3-O-半乳糖酸木糖甙、山奈酚-3-半乳糖苷-7-鼠李糖苷、槲皮素-3,7-二-O-鼠李糖苷、山奈酚-7-鼠李糖苷-4-O-

葡萄糖苷、山奈酚-3- α -D-葡萄糖苷-7-鼠李糖等化合物。

参考文献:

- [1] 兰宏宾,张玲,云志. 棉籽的综合利用及深加工技术[J]. 中国油脂,2010,35(7):61-65.
- [2] 李文孝,李忠玲,贾光锋,等. 棉籽功能成分的发掘及其综合利用[J]. 农业科技通讯,2016(12):156-158.
- [3] 王美霞,周大云,马磊,等. 棉籽油脂脂肪酸组成分析与评价[J]. 食品科学,2016,37(22):136-141.
- [4] 周见. 棉花查耳酮异构酶对类黄酮合成及棉花生长发育的影响[D]. 重庆:西南大学,2016.
- [5] 陆智辉. 棉仁中植酸的积累特点及与棉纤维分化发育和品质的相关性研究[D]. 杭州:浙江大学,2015.
- [6] 罗少宏. 天然棕色棉色素组分、结构及性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2014.
- [7] 杨伟华,许红霞,王延琴,等. 棉籽油与棉籽蛋白加工技术研究新进展[J]. 中国棉花加工,2013(6):37-39.
- [8] 张美玲. 彩色棉纤维分化发育规律与色素成分研究[D]. 山东泰安:山东农业大学,2013.

(下转第 145 页)

回收皂类物质的量和污泥产率统计。

表4 项目各指标与行业平均水平各指标对比

项目	项目指标	行业指标
进水 COD _{Cr} /(mg/L)	≈14 500	10 000 ~ 15 000
进水总磷/(mg/L)	≈145	80 ~ 150
出水 COD _{Cr} /(mg/L)	30	50
出水总磷/(mg/L)	0.3	0.5
PAC 单耗/(mg/L)	109	200
PAM 单耗/(mg/L)	8.5	15
除磷剂单耗/(mg/L)	465	550
污泥产率/(kg/m ³)	2.95	5.5
污泥含水率/%	60	75

表5 2017—2019年回收皂类物质质量和污泥产率统计

年份	皂类物质回收量/t	污泥产率/(kg/m ³)
2017	220	2.75
2018	550	2.65
2019	850	2.62

注:污泥产率以废水量计。

由表4可见:该废水站进水水质与行业平均进水水质相似,排放标准高于行业排放标准,出水水质优于排放标准;该项目使用的常规药剂量明显低于行业平均水平,污泥含水率和污泥产率明显低于行业平均水平,说明采取上述降低污泥量的措施可以有效降低植物油加工行业废水处理过程中的污泥产率。由表5可见,采用优化措施,回收了皂类物质,

这有助于增加企业经济效益。

4 结 语

植物油厂废水处理过程中会产生大量的污泥。随着我国环保要求越来越严格,固体废弃物的管控力度加大,植物油厂污泥处理成本也逐渐增高。根据植物油厂废水水质和排放标准,优化废水处理过程中每个产泥工段来降低污泥产率至关重要。实践表明,通过优选破乳剂,降低加药量,选择合适的生化处理工艺和污泥压滤设备等措施,可有效降低植物油厂污泥产率。

参考文献:

- [1] 张磊. 油脂工业废水处理工艺研究趋向分析[J]. 生物技术世界, 2012, 1(4):23-25.
- [2] 蒋立先, 肖少丹. 混凝/气浮/水解/生物接触氧化工艺处理食品加工废水[J]. 广州化工, 2018, 46(12):122-123,152.
- [3] 吴东兴, 黄婉光, 江明超. 水解酸化 + A²O 组合工艺在油脂加工行业废水治理中的应用[J]. 粮食与食品工业, 2019, 26(6):17-19.
- [4] 苑泉, 吴远远, 金正宇, 等. 水解酸化对好氧颗粒污泥形成及脱氮除磷的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2):360-368.
- [5] 王先恺, 董滨, 高勇, 等. 污泥生物处理技术在长江大保护中的应用前景[J]. 环境科学研究, 2020, 33(5):181-186.
- [6] 帕尔哈提·克里木, 蔡宇, 阿西亚·拜山伯. 新疆草棉花总黄酮的提取工艺研究[J]. 新疆医科大学学报, 2005(3):193-195.
- [7] 徐锐, 杨明, 赵毅民. 双波长分光光度法测定棉籽提取物中黄酮苷含量[J]. 解放军药学报, 2007(3):212-214.
- [8] 梁明炜, 刘海峰, 陆雪莹, 等. 棕色棉类黄酮 3'-羟化酶基因(F3'H)的克隆及色素合成途径中相关基因表达特性研究[J]. 农业生物技术学报, 2011, 19(5):808-815.
- [9] 丁旭光, 侯冬岩, 回瑞华. 棉籽化学成分的分析[J]. 分析试验室, 2005(11):62-65.
- [10] 张庆建, 杨明, 赵毅民, 等. 无毒棉花籽中黄酮苷的分离与结构鉴定[J]. 药学报, 2001(11):827-831.
- [11] BROWN D F, PICCOLO B, TRIPP V W, et al. Chemical composition of dusts from cottonseed oil mills[J]. J Am Oil Chem Soc, 1977, 54(6):255-258.
- [12] EI-MALLAH M H, EI-SHAMI S M, HASSANIEN M M M, et al. Effect of chemical refining steps on the minor and major components of cottonseed oil[J]. Agric Biol J N Am, 2011, 2(2):341-349.
- [13] JAMIESON G S, BAUGHMAN W F. The chemical composition of cottonseed oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1920, 42(6):1197-1204.
- [14] GADELHA I C N, FONSECA N B S, OLORIS S C S, et al. Gossypol toxicity from cottonseed products[J/OL]. Sci World J, 2014(5/6):231635 [2020-07-20]. <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/231635>.
- [15] 唐志荣. 天然彩色棉色素组分、结构及其相关性研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2013.
- [16] 田小红. 新疆棉副产品的主要成分的提取分析研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2012.
- [17] 吴海艳. 棉籽油脱臭馏出物中提取维生素E和植物甾醇[D]. 天津:天津大学, 2010.
- [18] 阎平, 李江利, 谢剑炜, 等. 高效液相色谱法测定棉籽提取物中总黄酮醇苷的含量[J]. 分析试验室, 2008, 27(S2):309-310.

(上接第113页)