

棉籽粕生产棉籽蛋白及棉子糖工艺优化

刘君,王如南,邵会,韩文杰,张军

(喀什晨光植物蛋白有限公司,新疆喀什844400)

摘要:旨在产出高质量棉籽蛋白并对脱酚液中的棉子糖进行回收利用,对棉籽蛋白脱酚工艺及棉子糖的制备工艺进行了研究。结果表明:控制棉仁粉末度在21.44%左右,脱酚溶剂甲醇体积分数80%~90%,料液比在1:0.56~1:0.63之间,不仅可以达到最佳的棉籽蛋白脱酚效果,还可稳定采出棉子糖含量在3%以上的脱酚液;控制一次浓缩挥发性组分在85%左右,絮凝时pH为8~9,脱色时pH为5~6,二次浓缩挥发性组分为45%左右,所提取的棉子糖粗品中棉子糖含量可达到85%,重结晶后棉子糖含量可达到98%以上。

关键词:棉籽蛋白;脱酚液;棉子糖;脱酚工艺

中图分类号:TS241;TS209

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2024)02-0101-04

Process optimization of cottonseed protein and raffinose production from cottonseed meal

LIU Jun, WANG Runan, SHAO Hui, HAN Wenjie, ZHANG Jun

(Kashgar Chenguang Plant Protein Co., Ltd., Kashgar 844400, Xinjiang, China)

Abstract: In order to produce high quality cottonseed protein and recycle the raffinose in the degossypol solution, the degossypol process of cottonseed protein and the preparation process of raffinose were studied. The results showed that under the conditions of cottonseed kernel powder degree about 21.44%, volume fraction of methanol (degossypol solvent) 80%–90%, and the ratio of material to solvent 1:0.56–1:0.63, it could not only achieve the best degossypol effect of cottonseed protein, but also could stably produce the degossypol solution with the raffinose content over 3%. When volatile constituent in the primary concentration was controlled to about 85%, the pH was 8–9 during flocculation, the pH was 5–6 during decolorization, and volatile constituent in the secondary concentration was about 45%, the raffinose content in the extracted crude product could reach 85%, and the content of raffinose after recrystallization could reach more than 98%.

Key words: cottonseed protein; degossypol solution; raffinose; degossypol process

我国是棉花种植、产出与加工大国,棉籽作为棉花加工的副产物,可加工成棉籽油、棉籽蛋白等产品。棉籽蛋白是良好的食用和饲用蛋白源,但由于棉仁中特有的棉酚(本文中提到的棉酚非特殊说明均指游离棉酚)具有一定的毒性,因此在加工时需要进行脱酚处理,以降低棉籽蛋白的棉酚含量。棉

仁中除了含有大量的蛋白质外,还含有4%~9%^[1]的棉子糖。棉子糖是除蔗糖外在植物中分布最广的低聚糖,是一种天然的活性因子,具有改善消化、增强免疫力、抗衰老、抗癌等生理功效^[2],普遍存在于棉籽、甜菜等中。

在脱酚过程中,棉子糖也同棉酚一起被溶剂提取出来,形成混合溶液,即脱酚液,但是正常生产的脱酚液仅用于溶剂回收,并未对脱酚液中棉子糖进行提取利用,造成资源浪费。脱酚溶剂体积分数与棉籽蛋白中棉酚含量、棉籽蛋白的变性程度及脱酚液中棉子糖的含量息息相关。在保证棉籽蛋白质量

收稿日期:2022-09-09;修回日期:2023-08-21

作者简介:刘君(1994),男,助理工程师,主要从事油料资源综合利用及植物提取相关方面的研究工作(E-mail) 1096195868@qq.com。

通信作者:王如南,工程师(E-mail) wangrunan18@126.com。

的同时,提高脱酚液中棉子糖的含量是一个难题。

我司对棉籽蛋白脱酚工艺进行了优化,以此来降低棉籽蛋白中棉酚和棉子糖含量,同时提高脱酚液中棉子糖含量,并能连续稳定采出具有一定棉子糖含量的脱酚液,用于生产棉子糖产品。

1 棉籽蛋白脱酚单因素试验

1.1 棉仁粉末度对棉籽蛋白质量和脱酚液中棉子糖含量的影响

在棉仁预处理过程中,棉仁的含壳量和粉末度对后续油脂浸出和棉籽蛋白脱酚工艺有重要影响。含壳量一定时,棉仁粉末度对浸出效果有显著影响,浸出效果越好,棉子糖提取效率越高,从而使脱酚液中棉子糖含量显著增加,棉籽蛋白中棉子糖含量显著下降。跟踪生产数据,在脱酚溶剂甲醇体积分数为 88%~90% 条件下,考察棉仁粉末度对棉籽粕中棉酚含量、棉子糖含量和脱酚液中棉子糖含量的影响,结果如表 1 所示。

表 1 棉仁粉末度对棉籽粕中棉酚含量、棉子糖含量和脱酚液中棉子糖含量的影响

组别	棉仁粉末度/%	棉籽粕		脱酚液棉子糖含量/%
		棉酚含量/(mg/kg)	棉子糖含量/%	
1	5.15	715	4.55	1.02
2	10.89	650	3.65	2.03
3	12.47	570	3.44	2.41
4	21.44	476	1.15	4.22
5	26.66	484	2.55	3.24
6	33.71	565	3.12	2.56

注:棉仁粉末度和棉酚含量测定参考文献[3]的方法,棉子糖含量测定参照 GB 31618—2014

由表 1 可知,随着棉仁粉末度的增加,棉籽粕中棉酚含量以及棉子糖含量先降低后升高,脱酚液中棉子糖含量则先升高后降低。当棉仁粉末度为 5.15%~21.44% 时,经过脱脂脱酚后,棉籽粕中的棉酚含量和棉子糖含量明显降低,脱酚液中棉子糖含量升高,这是因为当棉仁粉末度增加时,软化轧坯制得的棉坯的表面积和孔隙增加,在浸出过程中有利于溶剂渗透,提高萃取效果;然而当棉仁粉末度为 21.44%~33.71% 时,棉籽粕中棉酚含量和棉子糖含量呈现上升趋势,脱酚液中棉子糖含量开始有降低趋势,这是因为当棉仁粉末度增加到一定程度时,物料表面粉化导致甲醇溶液渗透效果差,棉酚脱除效果不佳,同时棉籽粕中被萃取出的棉子糖减少,导致脱酚液中棉子糖含量降低。因此,在棉仁预处理过程中,控制棉仁粉末度在 21.44% 左右,棉籽粕中

的棉酚含量最低,为 476 mg/kg,脱酚液中棉子糖含量最高,为 4.22%,棉籽蛋白的脱酚效果最佳。

我司通过调整对辊剥壳机参数,降低仁壳混合物的粉末度,再根据棉仁和棉壳比重、粒度大小的不同,利用公司生产线现有组合优化的筛分设备,进行多次循环筛分,实现棉仁含壳量的降低。经过处理后,棉仁含壳量降至 7% 以下,含壳量的降低不仅有利于制备高质量的脱酚棉籽蛋白,还便于提取具有高含量棉子糖的脱酚液,有利于棉子糖的加工和利用。

1.2 甲醇体积分数对棉籽蛋白质量和脱酚液中棉子糖含量的影响

脱酚溶剂甲醇体积分数较高时,蛋白质不易变性,保证了氢氧化钾溶解度,但是物料棉酚脱除效果不佳;甲醇体积分数较低时,其会逐渐渗入到蛋白质基团内部,甲醇的亲水性羟基导致蛋白质基团变性^[4]。为了保证棉籽蛋白产品质量以及采出高棉子糖含量的脱酚液,在棉仁粉末度 21.44% 左右条件下考察脱酚溶剂甲醇体积分数对棉籽粕中棉酚含量、棉籽粕氢氧化钾溶解度及脱酚液中棉子糖含量的影响,结果如表 2 所示。

表 2 甲醇体积分数对棉籽粕中棉酚含量、氢氧化钾溶解度和脱酚液中棉子糖含量的影响

甲醇体积分数/%	棉籽粕		脱酚液棉子糖含量/%
	棉酚含量/(mg/kg)	氢氧化钾溶解度/%	
92	316	51.20	4.48
85	315	48.50	4.47
80	280	50.60	4.90
78	273	44.28	4.64
75	218	37.91	4.95

注:氢氧化钾溶解度参照 GB/T 19541—2017 测定

由表 2 可知,随着甲醇体积分数的降低,棉籽粕中棉酚含量和氢氧化钾溶解度均总体呈现降低趋势,而脱酚液中棉子糖含量总体呈现升高趋势。综合考虑棉籽蛋白质量与脱酚液中棉子糖含量,萃取过程中控制甲醇体积分数在 80% 最佳,可保证棉籽粕中棉酚含量在 300 mg/kg 以下、棉籽粕氢氧化钾溶解度 50% 以上,脱酚液中棉子糖含量为 4.90%,可有效控制物料蛋白质的变性,保证脱酚效果,同时提高脱酚液中棉子糖含量。

2 脱酚液采出设备改进对脱酚液棉子糖含量的影响

棉籽蛋白脱酚工艺优化虽然可以提高脱酚液中棉子糖的含量,但要实现稳定采出高棉子糖含量的脱酚液仍然存在困难。现有的拖链式浸出器存在弊

端,即如果棉籽粕粉末度比较高,就会出现淋液困难,溶剂在物料上层乱流,不利于棉籽粕中棉酚的脱除,也无法达到提糖的效果,原有的设备无法连续采出脱酚液,同时采出的脱酚液中棉子糖含量不稳定且含量均低于3%。因此,对拖链式浸出器增加料翅,料翅将物料隔离为不同的淋液区间,通过对溶剂的封存作用,避免溶剂在物料上层乱流,从而实现了浸泡萃取和梯度萃取^[5]相结合的萃取方式,有效改善了物料的渗透效果,提高了棉籽粕中棉子糖的萃取效率。但在实际生产过程中需要整体考虑溶剂消耗和生产成本的问题,因此需要控制料液比不能过高。结合实际生产料液比为1:0.56~1:0.63时,设备改进后所采出脱酚液的棉子糖含量情况如表3所示。

由表3可知,当原料质量稳定时,控制料液比在1:0.56~1:0.63之间,甲醇体积分数在80%~90%,脱酚液在系统内循环24h后,每日可稳定采出一定量的棉子糖含量在3.78%~6.65%的脱酚液。因此,脱酚液采出设备改进后可以有效保证棉子糖稳定持续的生产。

表3 生产线采出脱酚液的棉子糖含量情况

生产日期	甲醇体 积分数/ % 料液比	脱酚液棉子糖含量/%				
		1	2	3	4	5
4月9日	90 1:0.63	6.29	6.65	5.90	5.68	5.13
4月10日	89 1:0.60	6.18	6.41	6.09	5.97	
4月11日	90 1:0.58	6.04	5.44	5.69	5.38	
4月12日	90 1:0.60	4.91	5.23	6.18	5.71	
4月13日	88 1:0.56	4.89	4.80	4.72	4.49	
4月14日	85 1:0.56	4.17	4.88	3.99		
4月15日	80 1:0.58	3.90	3.78			

3 棉子糖产品的生产工艺及注意事项

3.1 棉子糖粗品的生产工艺

脱酚液进入薄膜蒸发器,将大部分溶剂和水进行蒸发,浓缩成一次浓缩液,一次浓缩液打入反应罐后加入辅料,通过絮凝、沉降、过滤后,过滤液打入脱色罐,加入活性炭进行脱色、过滤后,再次进入薄膜蒸发器进行蒸发浓缩,得到二次浓缩液^[6],二次浓缩液在降温条件下结晶析出棉子糖粗品。脱酚棉籽蛋白联产棉子糖的工艺流程如图1所示。

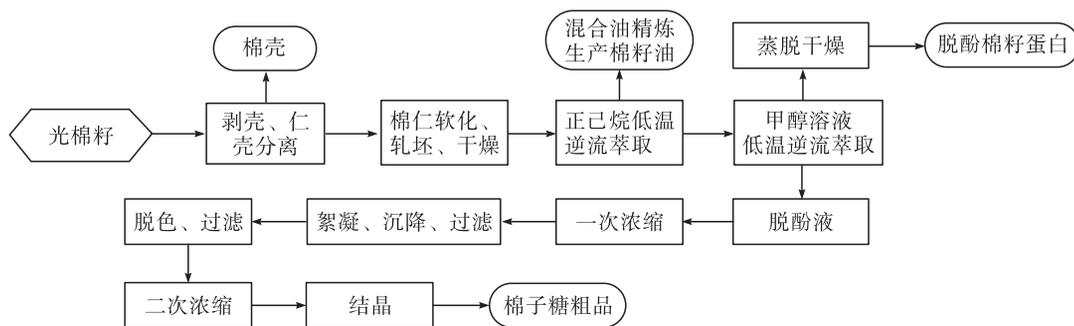


图1 脱酚棉籽蛋白联产棉子糖的工艺流程

生产线采出的脱酚液中棉子糖含量达到3%以上。按图1生产工艺,可以稳定得到棉子糖含量达到85%的棉子糖粗品,再经过重结晶得到棉子糖含量达到98%以上的棉子糖产品。

3.2 注意事项

我司在棉子糖生产实践过程中发现,相同温度下,脱酚液在酸性条件下棉子糖损失率较高。在pH 3.0、70℃条件下,棉子糖损失率可达42.60%,中性条件下棉子糖损失率最小,碱性条件下棉子糖损失率同样会有所升高。当pH一定时,一定温度范围内,温度越高,棉子糖损失率越高,在温度达到70℃时,棉子糖损失率明显升高^[6]。因此,在制备棉子糖过程中,应严格控制pH及温度。实际生产中,一次浓缩挥发性组分(参照GB 5009.236—2016测定)要求控制在85%左右,絮凝时pH在8~9,脱色

时pH在5~6,二次浓缩挥发性组分在45%左右。实践发现,当棉子糖稳定生产时,二次浓缩后其得率可达到90%以上。

4 结论

当控制棉仁粉末度在21.44%左右和脱酚溶剂甲醇体积分数在80%左右,会产生最佳的棉籽蛋白脱酚效果和棉子糖提取效果。通过优化工艺和设备,可连续稳定采出棉子糖含量在3%以上的脱酚液。酸性和高温环境会影响棉子糖产品得率,控制一次浓缩挥发性组分在85%左右,絮凝时pH为8~9,脱色时pH为5~6,二次浓缩挥发性组分在45%左右,产出的棉子糖粗品中棉子糖含量可以达到85%,再经过重结晶棉子糖含量可达到98%以上。

通过一系列技术改进和工艺优化,在生产出高

(下转第136页)

- 合成化学, 2000, 8(4): 294-300.
- [22] 赵晨伟, 王勇, 李明祺, 等. 米糠毛油酶法脱酸的工艺优化[J]. 中国油脂, 2019, 44(4): 17-20.
- [23] DONG T, ZHOU X, DAI Y, et al. Application of magnetic immobilized enzyme of nano dialdehyde starch in deacidification of rice bran oil [J/OL]. *Enzyme Microb Technol*, 2022, 161: 110116 [2023-11-03]. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.110116>.
- [24] XU Q Q, LIU D M, LIU X, et al. Enzymatic deacidification of α -linolenic acid-enriched oils with negligible change in triacylglycerol composition [J]. *Process Biochem*, 2021, 111(part 1): 230-240.
- [25] KORMA S A, ZOU X, ALI A H, et al. Preparation of structured lipids enriched with medium- and long-chain triacylglycerols by enzymatic interesterification for infant formula [J]. *Food Bioprod Process*, 2018, 107: 121-130.
- [26] 王强, 贺稚非, 谢跃杰, 等. 长链多不饱和脂肪酸结构脂合成方法及影响因素研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(8): 285-292.
- [27] PANTH N, ABBOTT K A, DIAS C B, et al. Differential effects of medium- and long-chain saturated fatty acids on blood lipid profile: A systematic review and meta-analysis [J]. *Am J Clin Nutr*, 2018, 108(4): 675-687.
- [28] ZOU X, YE L, HE X, et al. Preparation of DHA-rich medium- and long-chain triacylglycerols by lipase-catalyzed acidolysis of microbial oil from *Schizochytrium* sp. with medium-chain fatty acids [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2020, 191(3): 1294-1314.
- [29] 周盛敏. 中长链脂肪酸结构脂的酶法合成、安全性评价及减肥功能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [30] 姜莹, 杨瑶, 徐秀丽, 等. 酶法合成 sn-2 位富含 DHA 的中长链结构脂 [J]. 中国油脂, 2022, 47(6): 71-76, 99.
- [31] 王秀秀, 贾敏, 宗爱珍, 等. 中国结构脂产业现状与发展对策建议 [J]. 粮油食品科技, 2023, 31(1): 12-20.
- [32] 万建春, 徐振波. 酶法合成食品营养强化剂 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯研究进展 [J]. 粮食与油脂, 2019, 32(7): 1-4.
- [33] HE L, ZENG C, WEI L, et al. Fabrication of immobilized lipases for efficient preparation of 1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol [J/OL]. *Food Chem*, 2023, 408: 135236 [2023-11-03]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135236>.
- [34] GHIDE M K, LI K, WANG J, et al. Effective production of human milk fat substitutes rich in 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl glycerol (OPO) via a new strategy [J]. *Food Biophys*, 2022, 17(4): 495-507.
- [35] AGAPAY R C, JU Y H, TRAN-NGUYEN P L, et al. Synthesizing precursors for functional food structured lipids from soybean oil deodorized distillates [J]. *Waste Biomass Valoriz*, 2021, 12(7): 3899-3911.
- [36] ANDO Y, SAITO S, YAMANAKA N, et al. α -linolenic acid-enriched diacylglycerol consumption enhances dietary fat oxidation in healthy subjects: A randomized double-blind controlled trial [J]. *J Oleo Sci*, 2017, 66(2): 181-185.
- [37] PRABHAVATHI DEVI B L A, GANGADHAR K N, PRASAD R B N, et al. Nutritionally enriched 1,3-diacylglycerol-rich oil: Low calorie fat with hypolipidemic effects in rats [J]. *Food Chem*, 2018, 248: 210-216.
- [38] ZHAO J F, LIN J P, YANG L R, et al. Enhanced performance of *Rhizopus oryzae* lipase by reasonable immobilization on magnetic nanoparticles and its application in synthesis 1,3-diacylglycerol [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2019, 188(3): 677-689.
- [39] DUAN Z Q, DU W, LIU D H. Novozym 435-catalyzed 1,3-diacylglycerol preparation via esterification in *t*-butanol system [J]. *Process Biochem*, 2010, 45(12): 1923-1927.

(上接第 103 页)

品质棉籽蛋白的同时, 生产出了附加值更高的棉子糖产品, 提高了棉籽的综合利用价值。

参考文献:

- [1] 兰宏兵, 余述燕, 朱庆莉. 棉籽中棉子糖和棉酚综合利用研究进展[J]. 安徽化工, 2021, 47(3): 1-3.
- [2] CLAUDIA A, SARA C, BEATRIZ B, et al. *In vitro* fermentation of raffinose to unravel its potential as prebiotic ingredient [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2020, 126: 1-8.
- [3] 孙亚森, 韩文杰, 杨伟国, 等. 棉籽粕脱酚效果影响因素分析[J]. 中国油脂, 2023, 48(11): 96-99, 111.
- [4] 邵会, 韩文杰, 韩建峰, 等. 影响低温棉籽蛋白 KOH 蛋白质溶解度因素的研究 [J]. 中国油脂, 2016, 41(5): 30-33.
- [5] 樊文端, 韩文杰, 张军, 等. 高蛋白含量棉籽粕的生产工艺探讨 [J]. 中国油脂, 2018, 43(5): 52-53.
- [6] 曹通, 常中强, 袁庆杰, 等. 棉子糖及其提取液的稳定性研究 [J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(12): 42-45.