

棉籽粕脱酚效果影响因素分析

孙亚森, 韩文杰, 杨伟国, 王如南

(晨光生物科技集团克拉玛依有限公司, 新疆 克拉玛依 831011)

摘要:为了降低棉籽粕中游离棉酚含量,通过实验室及生产线跟踪研究了溶剂萃取法脱酚工艺参数、脱酚方法(膨化预处理法、溶剂萃取法)、原料产地和储存时间对棉籽粕脱酚效果的影响。结果表明:工业生产中,在棉坯粉末度25%~28%、棉坯水分含量3.5%~4.5%、甲醇体积分数85%~90%、脱酚温度55℃左右、逆流萃取脱酚料液比(物料质量与新鲜甲醇溶剂体积比)1:(0.5~0.6)条件下,棉籽粕脱酚效果较好;溶剂萃取法脱酚效果优于膨化预处理法;对于棉籽原料产地,棉酚的脱除容易程度为北疆>南疆>河北,与棉籽的粗脂肪酸值大小正好相反;棉籽储存时间越长,棉酚越难以脱除。因此,选择新鲜、粗脂肪酸值低的棉籽原料,严格控制溶剂萃取脱酚工艺参数,可以得到更低游离棉酚含量的棉籽粕。

关键词:棉籽粕;棉酚;脱酚效果;料液比

中图分类号:TS229;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)11-0096-05

Influence factors of degossypolization effect of cottonseed meal

SUN Yasen, HAN Wenjie, YANG Weiguo, WANG Runan

(Chenguang Biotechnology Group Karamay Co., Ltd., Karamay 831011, Xinjiang, China)

Abstract: In order to reduce the content of free gossypol in cottonseed meal, the effects of solvent extraction degossypolization parameters, degossypolization methods (extruding pretreatment method, solvent extraction method), raw material origin and storage time on the degossypolization effect of cottonseed meal were studied in laboratory and workshop. The results showed that in industrial production, the degossypolization effect of cottonseed meal was better under the conditions of 25% - 28% powder and 3.5% - 4.5% moisture content of cottonseed flake, 85% - 90% volume fraction of methanol, 55 °C degossypolization temperature, and ratio of material mass to solvent volume of fresh methanol 1: (0.5 - 0.6). The degossypolization effect of solvent extraction method was better than that of extruding pretreatment method. For the origin of cottonseed, the removal degree of gossypol was decreased in the order of North Xinjiang > South Xinjiang > Hebei, which was opposite to the crude fat acid value of cottonseed. The longer the storage time of cottonseed, the more difficult it was to remove gossypol. Therefore, cottonseed meal with lower free gossypol content can be obtained by selecting fresh cottonseed raw materials with low crude fat acid value and strictly controlling the process parameters of solvent extraction degossypolization.

Key words: cottonseed meal; gossypol; degossypolization effect; solid - liquid ratio

我国是棉花种植和加工大国,棉籽作为棉花加工副产物,资源丰富^[1]。棉籽粕是棉籽加工生产棉籽油过程中的主要副产物,其粗蛋白质含量丰富,可

以作为畜禽饲料主要的蛋白源^[2-4]。但是,未进行脱酚处理的棉籽粕中含有游离棉酚^[5],游离棉酚是一种黄色的多酚联萘二醛化合物^[6],其被畜禽摄入后会抑制畜禽生长和生育^[7-8],使棉籽粕的应用受限。因此,如何降低棉籽粕中游离棉酚的含量,一直是行业研究的课题。

本公司棉籽粕生产线采用液-液萃取两步法进

收稿日期:2022-08-25;修回日期:2023-08-15

作者简介:孙亚森(1993),男,硕士,主要从事棉籽方面新产品研发及工艺技术改造工作(E-mail)1358236272@qq.com。

行脱脂、脱酚,棉籽经对辊剥壳机剥壳后获得棉籽仁,棉籽仁经软化、轧坯、烘干预处理后,先使用6号溶剂将棉坯中的棉籽油萃取出来,再使用甲醇脱除棉酚,然后对脱酚后的物料进行梯度低温烘干,得到脱酚棉籽粕^[9]。本研究以实验室和生产线相结合的方法,对原料棉籽及生产过程中影响棉酚脱除效果的因素进行分析,旨在指导企业生产,得到低游离棉酚含量的棉籽粕产品。

1 材料与方法

1.1 试验材料

棉籽,晨光生物科技集团克拉玛依有限公司;正己烷、甲醇、苯胺等试剂均为分析纯。

棉籽粕生产线;ACQUITY 高效液相色谱仪,美国沃特世公司;R201BL 型旋转蒸发仪,上海申生科技有限公司;AL104 型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;1200 型分光光度计,UNIC 公司;HH-4 数显水浴锅,国华电器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 膨化预处理对棉籽粕中棉酚含量的影响

棉籽经对辊剥壳机剥壳后获得棉籽仁,棉籽仁经软化、轧坯(坯片厚度 0.30 ~ 0.35 mm,粉末度 20% ~ 30%)、调质(调质出料温度 75 ~ 80 °C,出料水分含量 8% ~ 9%)、膨化(出料温度 105 ~ 110 °C,水分含量 7% ~ 8%)后,进入浸出车间提油、脱溶、干燥后得到棉籽粕。

1.2.2 脱脂棉籽粕的制备

取 1.2.1 中经软化、轧坯后的棉坯,在实验室按照料液比 1:4 加入正己烷浸泡 30 min,重复浸泡 6 次,得到残油低于 1% 的脱脂棉籽粕。

1.2.3 溶剂萃取法脱酚

1.2.3.1 浸泡法脱酚

在一定温度下,将 1.2.2 中得到的脱脂棉籽粕用一定体积分数的甲醇按料液比 1:4 浸泡提取(浸提)3 次,每次 30 min,固相物在 105 °C 烘箱中烘干 1 h,粉碎后得脱酚棉籽粕。

1.2.3.2 逆流(梯度)萃取法脱酚

取 1.2.2 中的脱脂棉籽粕,倒入喷淋装置中,逆流萃取 6 次,最后一次为新鲜溶剂(除最后一次外,其他梯度萃取的料液比均为 1:1),每次淋液 15 min,所得湿粕在 105 °C 烘箱中烘干 1 h,粉碎后得脱酚棉籽粕。

1.2.4 棉坯粉末度的测定

取 100 g 棉坯,使用 0.15 mm(16 目)筛往复筛分 30 次,以筛下物的质量占棉坯的质量计算粉末度。

1.2.5 棉酚含量、水分含量、氢氧化钾蛋白质溶解度、酸值的测定

按照 GB/T 13086—2020 测定游离棉酚含量,按照 ISO 6866 - 1985 测定总棉酚含量,按照 GB/T 14489.1—2008 测定水分含量,按照 GB/T 19541—2017 测定氢氧化钾蛋白质溶解度,按照 GB 5009.229—2016 测定粗脂肪酸值。

2 结果与讨论

2.1 浸泡法脱酚工艺参数的确定

2.1.1 棉坯粉末度对棉籽粕脱酚效果的影响

以北疆产水分含量为 12% 的棉籽为原料,调整预处理车间轧坯机的磨辊间距,获得不同粉末度的棉坯,然后按 1.2.2 方法进行脱脂,再按 1.2.3.1 方法,在甲醇体积分数 85%、浸提温度 55 °C 条件下进行脱酚处理,得到脱酚棉籽粕,检测其棉酚含量,结果如表 1 所示。

表 1 棉坯粉末度对棉籽粕脱酚效果的影响

棉坯粉末度/%	游离棉酚含量/(mg/kg)	总棉酚含量/(mg/kg)
24.42	331	11 338
25.16	264	10 908
27.51	271	9 563
27.50	235	11 068
27.91	207	9 778
28.01	281	10 345
28.52	352	10 432
29.05	386	11 734

由表 1 可知,当棉坯粉末度在 25% ~ 28% 时,棉籽粕中游离棉酚含量较低,脱酚效果较好。棉坯粉末度较高,会降低甲醇的渗透效果,使棉酚脱除效果不理想,并且在脱脂浸出器筛板下渗滤出大量的渣子,堵塞循环泵;而棉坯粉末度过低,则会加快溶剂渗透速率,导致浸出器内部不存液,降低棉坯与甲醇的接触时间,从而降低脱酚效果。因此,实际生产时将棉坯粉度控制在 25% ~ 28% 为宜。

2.1.2 棉坯水分含量对棉籽粕脱酚效果的影响

从预处理车间取水分含量较高的粉末度为 27% 的棉坯(原料为北疆产棉籽),在实验室 105 °C 烘箱中控制不同干燥时间,制得不同水分含量的棉坯,然后按 1.2.2 方法进行脱脂,再按 1.2.3.1 方法,在甲醇体积分数 85%、浸提温度 55 °C 条件下进行脱酚处理,得到脱酚棉籽粕,检测其棉酚含量,结果如表 2 所示。

表2 棉坯水分含量对棉籽粕脱酚效果的影响

棉坯水分含量/%	游离棉酚含量/(mg/kg)	总棉酚含量/(mg/kg)
3.23	507	11 402
3.35	598	11 437
3.58	430	11 082
3.79	435	11 738
3.81	420	11 920
3.96	342	11 203
3.99	207	11 394
4.48	261	11 223
4.65	415	11 543

由表2可知,随着棉坯水分含量的增加,棉籽粕中游离棉酚含量呈先降低后增加的趋势,棉坯水分含量控制在3.58%~4.48%时脱酚效果较好。棉坯水分含量过高,会降低甲醇的渗透效果和脱酚循环液的浓度,从而降低脱酚效果;棉坯水分含量过低,会增加棉坯粉末度,导致浸出器淋液效果变差。因此,实际生产中控制棉坯水分含量在3.5%~4.5%为佳。

2.1.3 浸提温度对棉籽粕脱酚效果的影响

以北疆产棉籽为原料,经软化、轧坯后得棉坯(控制粉末度27%,水分含量4.0%),然后按1.2.2方法进行脱脂,再按1.2.3.1方法,在甲醇体积分数85%,浸提温度分别为45、50、55、60℃下进行脱酚处理,得到脱酚棉籽粕,检测其棉酚含量,结果如表3所示。

表3 浸提温度对棉籽粕脱酚效果的影响

浸提温度/℃	脱酚棉籽粕/(mg/kg)		脱酚液/(mg/kg)
	游离棉酚含量	总棉酚含量	游离棉酚含量
45	766	10 247	889
50	731	10 434	880
55	518	10 592	812
60	500	11 007	803

由表3可知,随着浸提温度的升高,棉籽粕中游离棉酚含量逐渐降低,而总棉酚含量逐渐增加。这是因为浸提温度升高,更多的游离棉酚转化为结合棉酚,溶解到脱酚液中的游离棉酚含量减少所致。考虑到甲醇沸点为64.7℃,温度过高溶剂易汽化,会导致脱酚系统正压过大,而且溶剂易逸出,增加溶剂消耗,因此实际生产中浸提温度控制在55℃左右为宜。

2.1.4 甲醇溶液体积分数对棉籽粕脱酚效果的影响

其他条件同2.1.3,固定浸提温度为55℃,改变甲醇溶液体积分数,考察甲醇体积分数对棉籽粕脱

酚效果的影响,结果如表4所示。

表4 甲醇体积分数对棉籽粕脱酚效果的影响

甲醇体积分数/%	游离棉酚含量/(mg/kg)	总棉酚含量/(mg/kg)	氢氧化钾蛋白质溶解度/%
80	530	10 536	55.61
85	323	9 459	48.72
90	322	8 910	45.62
95	282	8 529	38.12

由表4可知,随着甲醇溶液体积分数的升高,棉籽粕中游离棉酚和总棉酚含量均逐渐降低,但棉籽粕的氢氧化钾蛋白质溶解度也降低,这会降低棉籽粕品质。因此,实际生产时将甲醇体积分数控制在85%~90%之间为宜。

2.2 逆流萃取法脱酚中脱脂棉籽粕质量与新鲜溶剂体积比(料液比)对脱酚效果的影响

以北疆产棉籽为原料,经软化、轧坯后得棉坯(控制粉末度27%,水分含量4.0%),然后按1.2.2方法进行脱脂,再按1.2.3.2方法,在新鲜溶剂甲醇体积分数85%的条件下,改变料液比,在生产线上进行脱酚处理,得到脱酚棉籽粕,检测其棉酚含量,结果如表5所示。

表5 料液比对棉籽粕脱酚效果的影响

料液比	游离棉酚含量/(mg/kg)	总棉酚含量/(mg/kg)
1:0.4	396	9 872
1:0.5	334	9 834
1:0.6	298	9 325
1:0.7	254	9 453

由表5可知,随着料液比的降低,棉籽粕中游离棉酚和总棉酚含量整体上逐渐降低。料液比降低,有更多的溶剂与物料接触,提升对物料的萃取效果。但是脱酚系统中过高的新鲜甲醇补充量会增加系统的溶剂气体压强,使整个系统形成正压运行的状态,这会增加溶剂尾气外排的负荷,增加溶剂消耗;而且过多的溶剂也会造成物料中溶剂含量过高,增加蒸汽的消耗以及溶剂的损耗,从而增加生产成本^[9]。因此,实际生产中料液比以1:(0.5~0.6)为佳。

2.3 脱酚方法对棉籽粕脱酚效果的影响

降低游离棉酚的方法有很多,行业中常用的主要有溶剂萃取、膨化预处理、生物发酵等方法^[10],每个方法各有其优缺点,本文研究了膨化预处理技术和溶剂萃取法的脱酚效果。以北疆产水分含量12%的棉籽为原料,按照1.2.1方法采用膨化预处理技术降低棉籽粕中游离棉酚含量,同时在生产线上经剥壳、软化、轧坯后〔坯片厚度(0.30±0.02)mm,粉末度27%~28%〕,按1.2.2

方法脱脂,再按 1.2.3 方法进行溶剂萃取法脱酚(其中脱酚溶剂甲醇体积分数为 85%,浸提温度为 55℃,逆流萃取法料液比为 1:0.5),考察不同方法的脱酚效果,结果如表 6 所示。

表 6 脱酚方法对棉籽粕脱酚效果的影响 mg/kg

方法	游离棉酚含量	总棉酚含量
膨化预处理法	1 205	9 854
浸泡法	463	9 079
逆流萃取法	981	9 227

由表 6 可知,3 种脱酚方法中,膨化预处理法的游离棉酚和总棉酚含量最高。这是因为膨化预处理法主要是靠物料与筒壁进行剧烈的摩擦、揉搓、挤压后产生的高温高压使蛋白质适度变性,细胞壁被充分破坏,油脂扩散到物料表面,同时大部分游离棉酚同棉籽中的蛋白质、磷脂、糖类等结合生成结合棉酚,从而使棉籽粕中游离棉酚含量降低,而溶剂萃取法一方面在湿热环境下,游离棉酚与磷脂、蛋白质等反应生成结合棉酚,另一方面甲醇可催化游离棉酚由醛式转变为醇酮式^[11],还有一部分游离棉酚溶解到甲醇中,从而大大降低了棉籽粕中游离棉酚含量,使溶剂萃取法脱除游离棉酚的能力更强。本研究中,浸泡法的脱酚效果优于逆流萃取法,这是因为浸泡法中溶剂与物料接触时间更长,萃取更充分,但浸泡法多用于实验室,逆流萃取法能够更好地应用于生产中。

2.4 原料棉籽对棉籽粕脱酚效果的影响

2.4.1 棉籽产地的影响

分别以河北(水分含量 12.34%)、南疆(水分含量 11.44%)和北疆(水分含量 11.92%)3 个产地的棉籽为原料,在生产线上经剥壳、软化、轧坯、脱脂后,按 1.2.3.1 方法在甲醇体积分数 85%、浸提温度 55℃ 下进行浸泡脱酚,得到脱酚棉籽粕,检测其棉酚含量,结果如表 7 所示。

表 7 棉籽产地对棉籽粕脱酚效果的影响

原料	粗脂肪酸值 (KOH)/(mg/g)	游离棉酚 含量/(mg/kg)	总棉酚 含量/(mg/kg)
河北棉籽	5.24	850	11 040
南疆棉籽	3.43	567	10 162
北疆棉籽	3.13	488	9 880

由表 7 可知,3 个产地的棉籽粕中棉酚脱除的容易程度为北疆 > 南疆 > 河北,而河北棉籽的粗脂肪酸值最高,其次是南疆棉籽,最后是北疆棉籽,与棉酚脱除容易程度正好相反。这可能与日照和棉籽成熟度有关,新疆日照充足,棉籽成熟度高,游离脂

肪酸含量较低,棉酚更易脱除。

2.4.2 棉籽储存时间的影响

以北疆产的新鲜棉籽为原料,分别放置 2、4、6 个月,然后再按照 2.4.1 操作进行脱酚处理得到脱酚棉籽粕,检测其棉酚含量,结果如表 8 所示。

表 8 棉籽储存时间对棉籽粕脱酚效果的影响

储存时间(月)	游离棉酚 含量/(mg/kg)	总棉酚 含量/(mg/kg)
0	463	10 379
2	535	10 561
4	661	11 571
6	667	11 382

由表 8 可知,随着原料棉籽储存时间的延长,脱酚棉籽粕中游离棉酚含量和总棉酚含量均逐渐增加。这可能是因为随着储存时间的延长,棉籽色腺体内的棉酚变得更难脱除。

3 结论

工业生产中,为了获得游离棉酚含量低的棉籽粕,棉坯粉末度控制在 25% ~ 28%,棉坯水分含量控制在 3.5% ~ 4.5% 之间,脱酚溶剂甲醇体积分数控制在 85% ~ 90% 之间,脱酚温度在 55℃ 左右,逆流萃取脱酚料液比(物料质量与新鲜甲醇溶剂体积比)以 1:(0.5 ~ 0.6) 为佳。另外,对于棉籽原料产地来说,棉酚的脱除容易程度为北疆 > 南疆 > 河北,与原料粗脂肪酸值大小顺序正好相反,且棉籽储存时间越长越不利于棉酚的脱除。因此,工业生产中要控制好脱酚工艺参数,同时选择新鲜、成熟度高、粗脂肪酸值低的棉籽原料,以达到较好的棉籽粕脱酚效果。

参考文献:

- [1] 刘玉兰. 油脂制取与加工工艺学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2009: 83 - 84.
- [2] GERASIMIDIS K, FILLOU D T, BABATZIMPOULOU M, et al. Preparation of an edible cottonseed protein concentrate and evaluation of its functional properties[J]. Int J Food Sci Nutr, 2007, 58(6): 486 - 490.
- [3] DEVANABOYINA N, RAO S, PANDA A K, et al. Cottonseed meal in poultry diets: a review[J]. J Poult Sci, 2007, 44(2): 119 - 134.
- [4] ZHANG J, ZHANG S X, YANG X N, et al. Reactive extraction of amino acids mixture in hydrolysate from cottonseed meal with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2016, 91(2): 483 - 489.
- [5] 黄永林, 阮俊, 杨雄辉, 等. 棉籽中游离棉酚的含量测定[J]. 广西植物, 2001, 21(4): 371 - 373.

(下转第 111 页)

$c = 1.741 1$ 、 $g = 4.594 8$ 时, SVM 分类模型的测试集分类准确率为 95.8%, 五折交叉验证准确率为 89.6%。因此, 制得的可视化传感器阵列可以实现 4 种食用植物油的分类识别, 嗅觉可视化技术用于食用植物油检测是可行的。

参考文献:

- [1] 柯城. 茶油主要营养物质组成和保健功能[J]. 现代食品, 2019(13):105-108.
- [2] 余顺波, 陈长艳, 张品, 等. 11 种食用植物油的脂肪酸组成及主要营养成分含量[J]. 贵州农业科学, 2022, 50(7):113-120.
- [3] JIA X, DENG Q C, YANG Y N, et al. Unraveling of the aroma-active compounds in virgin camellia oil (*Camellia oleifera* Abel) using gas chromatography - mass spectrometry - olfactometry, aroma recombination, and omission studies[J]. J Agric Food Chem, 2021, 69(32): 9043-9055.
- [4] 管方方, 何卓琼, 方燕, 等. GC-MS 分析食用油中甘油三酯的研究进展[J]. 中国油脂, 2014, 39(5):76-80.
- [5] 接昭玮, 李绅, 汪睿璇, 等. 红外光谱快速识别食用植物油种类的研究[J]. 中国油脂, 2023, 48(7):56-61.
- [6] ADERVAL S L, ARNALDO P S, JOAN F, et al. Classification of edible oils and modeling of their physico-chemical properties by chemometric methods using mid-IR spectroscopy [J]. Spectrochim Acta B, 2013, 100: 109-114.
- [7] XUE W H, GUANG L W, XIN W, et al. Convolutional neural network based approach for classification of edible oils using low-field nuclear magnetic resonance[J/OL]. J Food Compos Anal, 2020, 92:103566 [2022-09-13]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103566>.
- [8] 郭永跃, 马君义, 吕孝飞, 等. 基于电子鼻技术鉴别陇南初榨橄榄油[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(8):94-100.
- [9] 张井, 张维一, 徐静, 等. 电子鼻技术在芝麻油品牌识别及掺假鉴别中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(6):239-243, 249.
- [10] RAKOW N A, SUSLICK K S. A colorimetric sensor array for odour visualization [J]. Nature, 2000, 406(6797): 710-713.
- [11] KENNETH S S, RAKOW N A, AVIJIT S. Colorimetric sensor arrays for molecular recognition [J]. Tetrahedron, 2004, 60(49):11133-11138.
- [12] YANG M, ZHAI X D, HUANG X W, et al. Rapid discrimination of beer based on quantitative aroma determination using colorimetric sensor array [J/OL]. Food Chem, 2021, 363(30): 130297 [2022-09-13]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130297>.
- [13] TONG L, HUI J, CHEN Q S. Qualitative identification of rice actual storage period using olfactory visualization technique combined with chemometrics analysis [J/OL]. Microchem J, 2020, 159:105339 [2022-09-13]. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105339>.
- [14] 陈琳, 叶阳, 董春旺, 等. 基于嗅觉可视化技术的工夫红茶发酵程度判定方法[J]. 茶叶科学, 2017, 37(3): 258-265.
- [15] 李闯, 朱瑶迪, 李苗云, 等. 基于天然色素嗅觉可视化技术的牛肉新鲜度的快速检测[J]. 河南农业大学学报, 2019, 53(1):115-119, 127.
- [16] 郑莉晓, 马无锡. 基于可视化嗅觉检测技术的鱼类新鲜度无损检测研究[J]. 浙江工贸职业技术学院学报, 2020, 20(4):72-74, 79.
- [17] 管彬彬, 赵杰文, 林颢. 嗅觉可视化技术鉴别不同原料和不同批次的食醋[J]. 农机化研究, 2013, 35(11): 202-205.
- [18] LIN H, LIN J J, SONG B T, et al. Simulation and non-invasive testing of vinegar storage time by olfaction visualization system and volatile organic compounds analysis [J/OL]. Foods, 2021, 10(3): 532 [2022-09-13]. <http://doi.org/10.3390/foods10030532>.

(上接第 99 页)

- [6] KOVACIC P. Mechanism of drug and toxic actions of gossypol: focus on reactive oxygen species and electron transfer[J]. Curr Med Chem, 2003, 10(24): 2711-2718.
- [7] GIZEJEWSKI Z, SZAFRANSKA B, STEPLEWSKI Z, et al. Cottonseed feeding delivers sufficient quantities of gossypol as a male deer contraceptive [J]. Eur J Wildlife Res, 2008, 54(3): 469-477.
- [8] LORDELO M M, CALHOUN M C, DALE N M, et al. Relative toxicity of gossypol enantiomers in laying and broiler breeder hens[J]. Poult Sci, 2007, 86(3): 582-590.
- [9] 邵会, 韩文杰, 袁新英, 等. 影响低温棉籽蛋白棉酚含量因素的研究[J]. 中国油脂, 2022, 47(9): 55-58.
- [10] 蒋园园, 吴正奇, 叶文祥, 等. 棉籽蛋白脱酚方法研究[J]. 湖北工业大学学报, 2019, 34(2): 118-120.
- [11] 白玉萍, 王继文, 王文毅, 等. 棉籽膨化加工工艺生产实践[J]. 中国油脂, 2006, 31(11): 83-84.