

高蛋白脱酚棉籽粕制取工艺研究

王如南^{1,2}, 张 扬³, 韩文杰^{2,3}

(1. 邯鄲晨光植物蛋白有限公司, 河北 邯鄲 057250; 2. 河北省棉籽综合加工技术创新中心, 河北 邯鄲 057250; 3. 晨光生物科技集团图木舒克有限公司, 新疆 图木舒克 843900)

摘要: 为了满足市场需求, 提升棉籽粕利用价值, 结合实际生产情况, 采用单因素控制变量法, 调整生产工艺中关键控制参数如原料棉仁中的含壳率、甲醇溶液萃取工艺参数以及成品粉碎筛分条件等, 确定了分别以含壳率为 2% 和 5% 的棉仁为原料的高蛋白脱酚棉籽粕生产工艺。当原料含壳率为 2% 时, 适宜的萃取工艺为浸泡萃取, 料液比 1:3, 浸泡萃取脱酚时间 30 min, 甲醇溶液萃取梯度 60% - 70% - 80% - 90%, 共萃取 4 次, 残油控制在 0.7% 以下, 蒸脱烘干控制水分在 5% 以下。原料含壳率为 5% 时, 适宜的萃取工艺为淋液萃取, 料液比 1:2, 甲醇溶液萃取梯度 70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%, 共萃取 6 次, 残油控制在 0.7% 以下, 蒸脱烘干控制水分在 5% 以下。采用上述两种方法, 可得到粗蛋白质含量在 70% 以上、游离棉酚含量满足企业内控指标要求 (≤ 400 mg/kg) 的脱酚棉籽粕。

关键词: 脱酚棉籽粕; 蛋白质含量; 游离棉酚; 脱酚; 残油

中图分类号: TS229; S816

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2024)12-0148-05

Preparation of high protein degossypled cottonseed meal

WANG Runan^{1,2}, ZHANG Yang³, HAN Wenjie^{2,3}

(1. Handan Chenguang Botanical Protein Co., Ltd., Handan 057250, Hebei, China;

2. Hebei Province Cottonseed Comprehensive Processing Technology Innovation Center, Handan 057250, Hebei, China; 3. Chenguang Biotech Group Tumxuk Co., Ltd., Tumxuk 843900, Xinjiang, China)

Abstract: To meet the market demand, enhance the utilization value of cottonseed meal, combined with the actual production situation, the single factor variable control method was used to adjust the key control parameters, such as the shell content of cottonseed kernel, methanol solution extraction process parameters and the cracking and screening conditions of finished products, to determine the production process of high protein degossypled cottonseed meal using cottonseed kernel with 2% and 5% shell content as material. When the shell content of the raw material was 2%, the appropriate extraction process was soak extraction, material-liquid ratio 1:3, soak extraction time 30 min, methanol solution extraction gradient 60% - 70% - 80% - 90%, extraction times 4, the residual oil of cottonseed meal below 0.7%, and the moisture after desolventing and drying below 5%. At 5% shell content, the appropriate extraction process was liquid-liquid extraction, material-liquid ratio 1:2, methanol solution extraction gradient 70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%, extraction times 6, the residual oil of cottonseed meal below 0.7%, and the moisture after desolventing and drying below 5%. Using these two methods, degossypled cottonseed meal with crude protein content above 70% can be obtained with content of free gossypol meeting the requirements of internal control index (≤ 400 mg/kg).

Key words: degossypled cottonseed meal; protein content; free gossypol; degossypol; residual oil

收稿日期: 2024-01-26; 修回日期: 2024-07-27

作者简介: 王如南(1992), 女, 工程师, 主要从事饲料加工方面的研究工作(E-mail) wangrunan18@126.com。

我国棉籽资源丰富, 其主要加工生产棉籽油和棉籽粕。棉籽粕是棉籽提油后的主要副产物, 价格低廉, 蛋白质含量高, 常作为反刍动物的营养来源^[1]。

棉籽粕中蛋白质含量的高低不仅影响其在饲料中的添加量,同时也影响棉籽粕的利用价值^[2]。

棉籽粕的氨基酸组成较为平衡,可以作为替代鱼粉的新型蛋白质源^[3],但其中含有的游离棉酚是一种抗营养因子,严重限制了棉籽粕的利用^[4]。现有的棉籽加工生产工艺得到的棉籽粕粗蛋白质含量在50%~60%,大量的棉子糖和其他糖分以及单宁、植酸等抗营养因子仍然保留在棉籽粕中,影响棉籽蛋白的营养效价和利用价值。若最大限度地脱除棉籽粕中的有毒物质和抗营养因子,将粗蛋白质含量提升到60%以上,可大大提高其利用率。

目前市面上生产粗蛋白质含量为50%的脱酚棉籽粕的厂家较多,其中少数可进行粗蛋白质含量为60%的脱酚棉籽粕的生产。我公司除主要生产上述两种粗蛋白质含量的脱酚棉籽粕外,还生产少量粗蛋白质含量为65%的脱酚棉籽粕。按照现在的生产工艺,还不能生产粗蛋白质含量在70%以上的脱酚棉籽粕。本文以实际加工的棉仁为原料,结合现有设备和生产条件,通过实验室小试,调整原料的含壳率、甲醇溶液萃取工艺参数以及成品粉碎筛分条件等,尝试利用生产线可控条件进行粗蛋白质含量为70%的脱酚棉籽粕工艺开发试验,以期生产高蛋白棉籽粕提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

同批次不同含壳率(8%、5%和2%)棉仁,从生产线预处理车间筛分系统不同工段取得;6号溶剂、甲醇,均为食品级,生产线生产所用。

电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;轧坯机,迈安德集团有限公司;紫外可见分光光度计,日本岛津仪器有限公司;旋转蒸发器,上海申生科技有限公司;循环水式真空泵,郑州长城科工贸有限公司;FW-80粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;全自动凯氏定氮仪、石墨消解仪,山东海能科学仪器有限公司;高速离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司;喷淋柱,自制。

1.2 试验方法

1.2.1 棉坯的浸泡萃取脱酚

将棉仁经调质、软化、轧坯和干燥后制成棉坯。称取一定量棉坯,按照料液比1:4加入6号溶剂,在(50±3)℃水浴浸泡脱脂,每次萃取30 min,共萃取6次。萃取结束,在同一水浴条件下按照料液比1:3加入一定体积分数的甲醇溶液进行浸泡脱酚,每次萃取30 min,共萃取4次。萃取结束,将样品自然晾晒12 h后,放入130℃烘箱中烘30 min,得到脱酚棉籽粕。

1.2.2 棉坯的淋液萃取脱酚

将棉仁经调质、软化、轧坯和干燥后制成棉坯。称取一定量的棉坯,装入自制喷淋柱内,料层厚度40 cm,每次按照料液比1:4加入6号溶剂萃取脱脂,调控淋液萃取时间30 min,共萃取6次。之后,每次按照料液比1:2加入不同体积分数的甲醇溶液进行脱酚,梯度萃取6次,每次萃取30 min。萃取结束,将样品自然晾晒12 h后,放入130℃烘箱中烘30 min,得到脱酚棉籽粕。

1.2.3 脱酚棉籽粕的筛分处理

将脱酚棉籽粕采用万能粉碎机或研磨粉碎后使用0.6 mm(30目)筛筛分,测定筛下物占比及相关质量指标。

1.2.4 棉籽粕质量指标的测定

参照 GB/T 6435—2014 测定水分;参照 GB/T 6432—2018 测定粗蛋白质含量;参照 GB/T 6433—2006 测定残油;参照 GB/T 13086—2020 测定游离棉酚含量;参照 GB/T 19541—2017 附录 A 测定 KOH 蛋白质溶解度。

2 结果与讨论

2.1 棉仁的含壳率对脱酚棉籽粕粗蛋白质含量的影响

按1.2.1方法对含壳率分别为8%、5%和2%的棉坯进行脱脂脱酚(脱酚溶剂为体积分数70%的甲醇溶液),对脱酚棉籽粕质量指标进行测定,结果见表1。

表1 含壳率对脱酚棉籽粕质量的影响

Table 1 Effect of shell content on the quality of degosypped cottonseed meal

含壳率/%	水分/%	湿基粗蛋白质含量/%	干基粗蛋白质含量/%	KOH 蛋白质溶解度/%	湿基残油/%	干基残油/%	游离棉酚/(mg/kg)	湿基粗蛋白质折算含量/%
8	5.44	60.34	63.81	46.59	0.70	0.74	285	60.62
5	5.80	67.40	71.55	45.49	1.06	1.13	272	68.22
2	2.73	72.41	74.45	52.13	0.75	0.77	552	70.76

注:表中湿基粗蛋白质折算含量按水分5%,湿基残油0.7%进行折算。下同

Note: The conversion content of crude protein on a wet basis is calculated according to 5% moisture and 0.7% residual oil on a wet basis. The same below

由表1可看出,棉仁含壳率越少,脱酚棉籽粕粗蛋白质含量越高。另外,本次试验是为实际生产提供参考,按照生产线实际生产能达到的脱酚棉籽粕统一质量指标(水分5%,湿基残油0.7%)折算其粗蛋白质含量发现,当含壳率为2%时,脱酚棉籽粕粗蛋白质含量可达到70%以上,但是此时游离棉酚含量较高,未达到内控要求的400 mg/kg以下。

表2 单一体积分数甲醇溶液萃取对脱酚棉籽粕质量的影响

Table 2 Effect of single volume fraction methanol solution extraction on the quality of degosspoled cottonseed meal

含壳率/%	甲醇体积分数/%	脱酚棉籽粕质量指标								
		水分/%	湿基粗蛋白质含量/%	干基粗蛋白质含量/%	KOH蛋白质溶解度/%	湿基残油/%	干基残油/%	游离棉酚/(mg/kg)	湿基粗蛋白质折算含量/%	
8	70	5.44	60.34	63.81	46.59	0.70	0.74	285	60.62	
	80	1.18	61.90	62.64	66.56	0.69	0.70	356	59.50	
	90	2.96	60.73	62.58	66.12	0.51	0.53	186	59.34	
5	70	5.80	67.40	71.55	45.49	1.06	1.13	272	68.22	
	80	2.01	68.95	70.36	73.36	1.51	1.54	373	67.40	
	90	0.69	68.98	69.46	61.47	0.75	0.76	184	66.02	
2	70	2.73	72.41	74.45	52.13	0.75	0.77	552	70.76	
	80	2.30	71.89	73.58	79.68	0.95	0.97	325	70.08	
	90	3.43	71.50	74.04	84.95	1.02	1.06	221	70.56	

由表2可看出,含壳率一定时,70%甲醇溶液萃取的脱酚棉籽粕干基粗蛋白质含量最高,但是此时的KOH蛋白质溶解度最低,分析原因是低浓度的甲醇溶液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所致^[5]。90%甲醇溶液萃取的脱酚棉籽粕游离棉酚含量最低,脱酚效果好,但是此时的干基粗蛋白质含量明显低于70%甲醇溶液萃取的。

由表2还可看出,含壳率为2%时,3个体积分数的甲醇溶液萃取的脱酚棉籽粕粗蛋白质含量均能达到70%。含壳率为5%时,70%、80%甲醇溶液萃取的脱酚棉籽粕干基粗蛋白质含量可以达到70%,但是按照在生产线能够做到的水分5%、湿基残油0.7%折算后,湿基粗蛋白质含量在68%左右。含壳率为8%时,不同体积分数的甲醇溶液萃取的脱

2.2 浸泡萃取脱酚甲醇溶液萃取条件对脱酚棉籽粕粗蛋白质含量的影响

2.2.1 单一体积分数甲醇溶液萃取试验

分别以体积分数为70%、80%、90%的甲醇溶液为脱酚溶剂,按1.2.1方法对含壳率分别为8%、5%和2%的棉坯进行脱脂脱酚,脱酚过程中不改变甲醇体积分数,制备的脱酚棉籽粕质量指标见表2。

2.2.2 不同梯度甲醇溶液萃取试验

将湿基粗蛋白质含量按水分5%、湿基残油0.7%折算发现,70%甲醇溶液萃取的脱酚棉籽粕干基粗蛋白质含量最高,因此在使用单一体积分数(70%~90%)的甲醇溶液萃取试验中,以70%甲醇溶液萃取效果最佳。

相比单一体积分数甲醇溶液萃取,梯度萃取更符合实际生产情况。按1.2.1方法进行样品脱脂脱酚时,调整每次萃取脱酚使用的甲醇溶液的体积分数,梯度萃取4次,考察不同梯度甲醇溶液对脱酚棉籽粕质量的影响,结果见表3。

表3 不同梯度甲醇溶液对脱酚棉籽粕质量的影响

Table 3 Effect of different gradient methanol solutions on the quality of degosspoled cottonseed meal

含壳率/%	甲醇溶液梯度	脱酚棉籽粕质量指标									
		水分/%	湿基粗蛋白质含量/%	干基粗蛋白质含量/%	KOH蛋白质溶解度/%	湿基残油/%	干基残油/%	游离棉酚/(mg/kg)	湿基粗蛋白质折算含量/%		
8	60% - 70% - 80% - 90%	4.51	60.41	63.26	60.13	0.71	0.74	345	60.11		
	90% - 80% - 70% - 60%	2.73	62.25	64.00	41.12	0.68	0.70	298	60.79		
5	60% - 70% - 80% - 90%	1.42	69.39	70.39	52.42	0.83	0.84	353	66.96		
	90% - 80% - 70% - 60%	1.88	70.09	71.43	39.95	0.83	0.85	305	67.95		
2	60% - 70% - 80% - 90%	2.23	72.39	74.04	61.54	0.60	0.61	451	70.27		
	90% - 80% - 70% - 60%	5.17	72.01	75.94	42.23	0.47	0.50	391	71.98		

由表3可知:含壳率为2%时,脱酚棉籽粕粗蛋白质含量最高;对于不同甲醇溶液梯度,甲醇溶液梯度为90% - 80% - 70% - 60%时,脱酚棉籽粕干基粗蛋白质含量较高,游离棉酚含量较低,但是KOH蛋白质溶解度偏低,不符合脱酚棉籽粕产品质量标准要求($\geq 45\%$)。从表3还可看出,当含壳率为8%时,在相同萃取条件下,脱酚棉籽粕粗蛋白质含量约为60%,距离粗蛋白质含量70%差距较大,在后续试验中不再考虑含壳率8%的棉仁的萃取效果。

综上,采用浸泡萃取脱酚,含壳率为2%,甲醇溶液梯度为60% - 70% - 80% - 90%时,脱酚棉籽粕的品质较好。

2.3 淋液萃取脱酚甲醇梯度对脱酚棉籽粕粗蛋白质含量的影响

考虑实际生产时使用的浸出器多为淋液萃取,因此采用1.2.2方法进行梯度淋液萃取脱酚。在淋液萃取中,增加萃取次数,能够利用非蛋白质类物质在低碳醇类溶剂中的溶解度不同,最大限度地物料中的磷脂类、小肽氨基酸类、黄酮类和棉酚及其衍生物等物质除去,提高脱酚棉籽粕的粗蛋白质含量。因此,为了保证在淋液萃取过程中的效果,进行了6次淋液萃取。为使淋液萃取溶剂总量与浸泡萃取次数为4次的保持一致,淋液萃取脱酚液比从浸泡萃取的1:3调整到1:2,考察淋液梯度萃取对脱酚棉籽粕质量的影响,结果见表4。

表4 淋液梯度萃取对脱酚棉籽粕质量的影响

Table 4 Effect of gradient extraction on the quality of degosypoled cottonseed meal by drenching solution

含壳率/%	甲醇溶液梯度	水分/%	脱酚棉籽粕质量指标						
			湿基粗蛋白质含量/%	干基粗蛋白质含量/%	KOH蛋白质溶解度/%	湿基残油/%	干基残油/%	游离棉酚/(mg/kg)	湿基粗蛋白质折算含量/%
5	70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%	2.33	66.29	67.87	69.69	1.33	1.36	983	64.89
	65% - 70% - 75% - 80% - 85% - 90%	0.88	66.25	66.84	77.06	1.33	1.34	1 035	63.90
	70% - 70% - 75% - 75% - 85% - 85%	1.66	65.62	66.73	74.98	1.39	1.41	1 076	63.83
2	70% - 70% - 80% - 80% - 90% - 90%	0.98	67.92	68.59	77.24	1.22	1.23	1 688	65.51
	70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%	5.83	69.55	73.85	80.89	0.87	0.92	1 546	70.28

由表4可知,采用淋液萃取脱酚,含壳率为2%,甲醇溶液梯度为70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%时,经过折算后脱酚棉籽粕的粗蛋白质含量最高,可达到70%,但是游离棉酚含量偏高。在实际生产中可利用后续高温脱溶的方式使游离棉酚与蛋白质或磷脂结合形成结合棉酚,从而使游离棉酚含量达到内控指标要求(≤ 400 mg/kg)。所以,采用淋液法,含壳率为2%,甲醇溶液梯度为70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%萃取脱酚,在生产线上可以得到粗蛋白质含量达70%的脱酚棉籽粕。

2.4 成品粉碎筛分处理对脱酚棉籽粕粗蛋白质含量的影响

在生产中,含壳率为5%的棉仁较多。但是当

棉仁中含壳率为5%时,通过反复调整甲醇溶液萃取体积分数、萃取次数后,得到的脱酚棉籽粕中粗蛋白质含量仍然达不到70%,因此计划将脱溶干燥后的脱酚棉籽粕进行粉碎筛分除去棉壳,以提高其粗蛋白质含量。

综合上述试验结果,采用淋液法,通过调整6号溶剂萃取次数,提高脱脂效果,保证棉籽粕残油小于1%,脱酚过程中控制甲醇溶液按照70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%梯度萃取,萃取6次的条件,按1.2.2方法制备脱酚棉籽粕,然后按1.2.3方法进行筛分处理,测定相关质量指标,结果见表5。

表5 脱酚棉籽粕粉碎筛分试验结果

Table 5 Degosypoled cottonseed meal cracking and sieving test results

处理方式	水分/%	湿基粗蛋白质含量/%	干基粗蛋白质含量/%	KOH蛋白质溶解度/%	湿基残油/%	干基残油/%	游离棉酚/(mg/kg)	湿基粗蛋白质折算含量/%	筛下物占比/%
无	2.57	68.74	70.55	66.59	0.51	0.52	526	66.90	-
研磨粉碎	2.73	71.80	73.82	-	0.75	0.77	617	70.16	55.71
万能粉碎机粉碎	2.15	72.32	73.91	-	0.44	0.45	595	70.03	59.26

注: - 表示未检测

Note: -. Not detected

从表5可看出,分别采用研磨和万能粉碎机进行粉碎,过0.6 mm(30目)筛后,筛下物的粗蛋白质含量较筛分前提高。折算后粗蛋白质含量可达到70%以上。因此,棉仁中含壳率为5%时,在保证6号溶剂充分萃取的条件下,将残油控制在0.7%以下,甲醇溶液体积分数按照70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%萃取6次,蒸脱烘干控制水分在5%以下,经过粉碎过0.6 mm(30目)筛后,能够产出筛下物质量占比约50%、粗蛋白质含量为70%的脱酚棉籽粕。

3 结 论

通过调整原料的含壳率、甲醇溶液萃取工艺参数以及成品粉碎筛分等条件进行粗蛋白质含量为70%的脱酚棉籽粕生产工艺的探究试验。确定了两种制备方法。

方法一:原料棉仁中含壳率为2%时,在保证6号溶剂充分萃取的条件下,控制粕中残油在0.7%以下;每次按照料液比1:3加入甲醇溶液浸泡萃取30 min,其中甲醇溶液体积分数按照60% - 70% - 80% - 90%从低浓度到高浓度加入,共萃取4次,蒸脱烘干控制水分5%以下。

方法二:原料棉仁中含壳率为5%时,在保证6

号溶剂充分萃取的条件下,控制粕中残油在0.7%以下;每次按照料液比1:2加入甲醇溶液淋液萃取,其中甲醇溶液体积分数按照70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%从低浓度到高浓度加入,共萃取6次,蒸脱烘干控制水分在5%以下,经粉碎过0.6 mm(30目)筛后,能够产出筛下物质量占比约50%、粗蛋白质含量为70%的脱酚棉籽粕。

参考文献:

- [1] 马梦婷,王艺静,王青林,等. 超声波辅助碱法提取棉籽蛋白工艺条件的优化[J]. 食品工业,2017(8):66 - 71.
- [2] 周人楷,张文龙,童惠英,等. 棉籽加工中棉籽粕蛋白质含量和棉籽油色泽的控制[J]. 中国油脂,2017,42(5):149 - 151.
- [3] 严全根,朱晓鸣,杨云霞,等. 饲料中棉籽粕替代鱼粉蛋白对草鱼的生长、血液生理指标和鱼体组成的影响[J]. 水生生物学报,2014,38(2):362 - 369.
- [4] 贾晓锋,李爱科,姚军虎,等. 固态发酵对棉籽粕棉酚脱毒及蛋白降解的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2009,37(3):49 - 54.
- [5] 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.
- [47] FERREIRA J A, SANTOS J M, BREITKREITZ M C, et al. Characterization of the lipid profile from coconut (*Cocos nucifera* L.) oil of different varieties by electrospray ionization mass spectrometry associated with principal component analysis and independent component analysis[J]. Food Res Int, 2019, 123: 189 - 197.
- [48] ZHANG J J, GAO Y, ZHAO M L, et al. Detection of walnut oil adulterated with high - linoleic acid vegetable oils using triacylglycerol pseudotargeted method based on SFC - QTOF - MS[J/OL]. Food Chem, 2023, 416: 135837[2023 - 04 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135837>.
- [49] ÇELİK S E, ASFOOR A, ŞENOL O, et al. Screening method for argan oil adulteration with vegetable oils: An online HPLC assay with postcolumn detection utilizing chemometric multivariate analysis[J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(29): 8279 - 8289.
- [50] 张九凯,徐冰冰,韩建勋,等. 基于脂质组学的沙棘油及其掺假油的甘油酯组成比较分析[J]. 中国食品学报,2021,21(11):144 - 158.

(上接第144页)

- [43] ZHOU X, ZHANG Q, CHEN X, et al. In - situ assessment of olive oil adulteration with soybean oil based on thermogravimetric - gas chromatography/mass spectrometry combined with chemometrics[J/OL]. Food Control, 2021, 130: 108251[2023 - 04 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108251>.
- [44] GREEN H S, LI X, DE PRA M, et al. A rapid method for the detection of extra virgin olive oil adulteration using UHPLC - CAD profiling of triacylglycerols and PCA[J/OL]. Food Control, 2020, 107: 106773[2023 - 04 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106773>.
- [45] 李庆杨,沈丹玉,莫润宏,等. 基于脂质组学的油茶籽油脂质轮廓与功能特性分析[J]. 中国粮油学报,2023,38(7):133 - 139.
- [46] WANG J, HAN Y, WANG X, et al. Adulteration detection of Qinghai - Tibet Plateau flaxseed oil using HPLC - ELSD profiling of triacylglycerols and chemometrics[J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2022, 160: 113300[2023 - 04 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113300>.