

棉仁片用混合溶剂浸出去毒的研究

刘复光 张大煜

摘 要

一般棉籽含仁约 55%，棉仁中含油 30—33%，含蛋白质 35—38%，棉籽蛋白质的氨基酸组成与大豆蛋白质十分相似。可是因为棉仁中存在许多有毒的色腺体，使棉籽蛋白质迄今尚未用作人类食品，在饲料上的应用也仅仅才开始。

本文提出采用乙醇水溶液和轻汽油的混合物作溶剂，既从棉仁片中浸出棉籽油又降低粕中毒素——游离棉酚的含量，使浸出粕达到饲用标准。

在浸出试验方面做了下列研究：

1. 进行了一系列试验，获得了混合溶剂的各种混合比例对浸出去毒的影响。
2. 通过正交试验，找到了最佳浸出条件。
3. 对混合溶剂与单用轻汽油的浸出效果作了对比。
4. 对浸出后的棉籽粕粉的氨基酸成分作了定量分析。

通过这一系列试验后认为，采用混合溶剂对棉仁片进行浸出去毒的方法是有效的。

引 言

我国是世界上产棉最多的国家之一。年产棉籽约五百万吨。棉籽中含棉仁约 55%，棉仁中含油约 30—33%，含蛋白质 35—38%，根据品种的不同棉仁中含棉酚 1.09—3.39%。由于棉酚对动物和人体有一定的毒性，因此多年来棉籽在榨油或预榨浸出后得到的毛棉油，必须经碱炼后才可食用。所得饼、粕一般均作肥料。近年来也有将少量棉籽粕掺入混合饲料中作饲料用。但棉籽剥壳后经过蒸炒、压榨，所得压榨饼或预榨浸出后的粕中，因其游离棉酚和棉籽蛋白中的赖氨酸形成结合棉酚，降低了棉籽蛋白的营养价值^[1]。如果能找到一种对棉籽去毒的方法，使棉籽浸出粕中所含的游离棉酚降到 0.04% 以下，而总棉酚尽量降低后。则就是一种非常好的蛋白饲源。

美国用旋液分离法 L.C.P^[2]，虽能得到高质量的棉籽蛋白粉，但因得率低，生产过程中的粉末难以处理，和最终产品中的微生物含量超过允许的含量未能解决，而只得停止了小型生产试验^[3]。

本文的目的就是利用乙醇和轻汽油混合溶剂对棉仁片不经压榨而直接浸出进行研究。

试验仪器和溶剂

(一) 溶剂规格

乙醇溶液：由无水乙醇(化学纯)加蒸馏水配成，以重量百分比表示。

轻汽油用一般油脂浸出厂使用的6号溶剂油。经分馏取60°—70℃馏份，作为浸出之用。

(二) 仪器装置和操作步骤

所用仪器装置见图1。

通过二个分液漏斗，分别均匀加入乙醇水溶液和轻汽油在预热器中混合并预热到一定温度后，流入装在浸出器内的棉仁片的上方，在保持一定液面时不断加入混合溶剂，浸出器底不断流出混合溶剂的浸出液。经一定时间浸出后，滴干、出粕，粕在不受任何加热处理下脱溶干燥，再分析测定浸出去毒效果。

试验研究

(一) 混合溶剂各种混合比与浸出效果的试验

原料：棉仁片用江苏省南通县三余油厂1981年12月轧制的生胚，厚度0.3mm，质地新鲜，色淡黄。

显微观察：轧胚后色腺体完整，呈浅黄色。

棉仁片分析：

含水份	8.28%
含油	33.07%(干基)
	30.33%(湿基)
含游离棉酚	0.997%(湿基)
	1.084%(干基)
含总棉酚	1.04%(湿基)
	1.13%(干基)

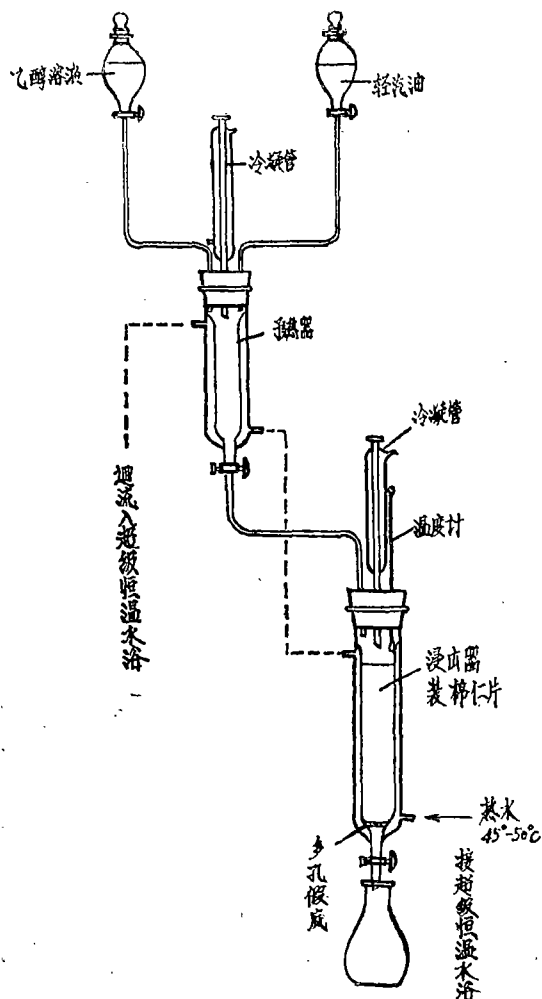


图1

生胚用量，每次100克。

乙醇浓度88%(重量百分比)。

轻汽油：用60—70℃馏份的6号溶剂油。

生胚：总混合溶剂量 = 100 : 400。

实验操作条件：浸出温度 45℃，浸出时间 2 小时。

实验结果见表(一)

表(一) 混合溶剂各种混合比与浸出效果

混 合 比	加 入 溶 剂		浸 出 液		湿粕重量 (克)	毛油产量 (克)	粕 中	
	乙醇溶液 (克)	轻汽油 (克)	下层醇相 (克)	上 层 轻汽油相 (克)			残油率 (干基) (%)	游离棉酚 (干基) (%)
乙醇溶液：轻汽油								
20 : 80	80	320	37	307	124	30.8	0.76	0.220
25 : 75	100	300	69	271	130	39.0	0.68	0.162
30 : 70	120	280	90	249	136	31.0	0.38	0.090
35 : 65	140	260	108	230	138	30.5	0.86	0.102
40 : 60	160	240	138	200	139	28.5	0.97	0.120

结果讨论：

由实验结果认为乙醇溶液与轻汽油按重量比为 30 : 70 时可以使浸出后粕中残油率降至最低为 0.38%，并使粕中游离棉酚含量也降至最低为 0.09%。这项粕中游离棉酚是未经热处理的，如果经脱溶后则粕中游离棉酚显然要降低到 0.04% 以下。

(二) 用正交试验法研究对棉仁片用混合溶剂浸出的条件

原料：同上

生胚用量：每次 100 克。

混合溶剂混合比：乙醇溶液：轻汽油 = 30 : 70 (重量百分比)。

生胚：总混合溶剂 = 100 : 400

选定正交试验需要考察的因素有三个，即：乙醇浓度、浸出温度、浸出时间。

各有三个水平如下：

1. 乙醇浓度 三水平 A_1 90% A_2 88% A_3 85%
2. 浸出温度 三水平 B_1 40℃ B_2 45℃ B_3 50℃。
3. 浸出时间 三水平 C_1 1 小时 C_2 1.5 小时 C_3 2 小时

表(二) 按 $L_9(3^4)$ 正交表排列的浸出试验方案

试验号	A 乙醇浓度 (重量%)	B 浸出温度 (℃)	浸出时间 (小时)	试验号	A 乙醇浓度 (重量%)	B 浸出温度 (℃)	C 浸出时间 (小时)
1	A_1 90	B_1 40	C_1 1	6	A_2 88	B_3 50	C_1 1
2	A_1 90	B_2 45	C_2 1.5	7	A_3 85	B_1 40	C_3 2
3	A_1 90	B_3 50	C_3 2	8	A_3 85	B_2 45	C_1 1
4	A_2 88	B_1 40	C_2 1.5	9	A_3 85	B_3 50	C_2 1.5
5	A_2 88	B_2 45	C_3 2				

表(三)正交试验实验记录

试验号	湿粕重(克)	浸出液下层醇 相重(克)	浸出液 上层轻汽油 相重(克)	粕中残油率 (干基)(%)	粕中游离棉酚 (干基)(%)	粕中总棉酚 (干基)(%)
1	125	74	270	1.17	0.240	0.632
2	124	117	239	0.65	0.161	0.723
3	125	86	285	0.42	0.115	0.959
4	140	57	280	0.41	0.223	0.849
5	130	80	267	0.38	0.061	0.735
6	134	60	281	0.65	0.130	0.963
7	140	60	277	0.50	0.139	0.775
8	139	69	262	1.24	0.289	0.792
9	143	56	280	0.45	0.112	0.899

试验结果和分析：(试验结果见表三)

用表(二)的试验方案,测得了九个用混合溶剂浸出后所得之浸出粕中游离棉酚含重(见表四)。

1. 找出降低粕中游离棉酚的最好的工艺条件,即选最优水平组合。从试验方案知道,乙醇重量百分比浓度为90%,88%和85%分别做了三个试验。以比较那一个试验能把游离棉酚降到最低。

乙醇浓度90%时的三次试验,游离棉酚含量之和为 $K_1 = 0.240 + 0.161 + 0.115 = 0.516$ 。

88%浓度时的三次试验,游离棉酚含量之和为 $K_2 = 0.223 + 0.061 + 0.130 = 0.414$ 。

85%浓度时的三次试验,游离棉酚含量之和为 $K_3 = 0.139 + 0.289 + 0.112 = 0.540$ 。

把 K_1 、 K_2 、 K_3 分别除以3得 $k_1 = 0.172$ $k_2 = 0.138$ $k_3 = 0.180$

温度40℃、45℃、50℃对浸出粕中游离棉酚的影响进行比较,同理有相应的 K_1 、 K_2 、 K_3 和 k_1 、 k_2 、 k_3 值。

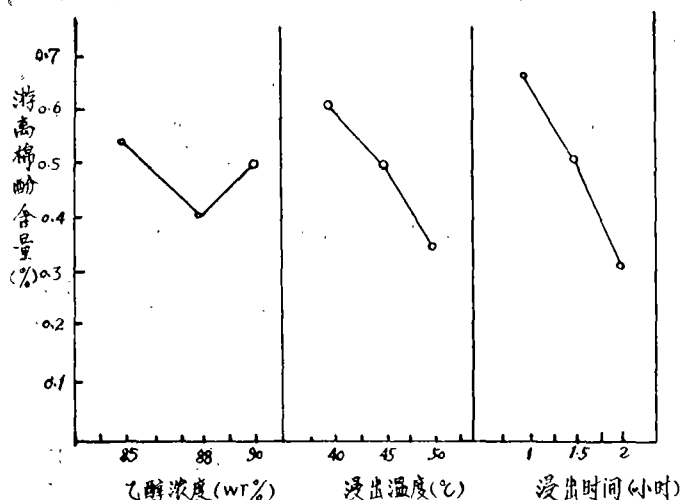


图2

浸出时间为 1 小时、1.5 小时、2 小时对浸出粕中游离棉酚含量的影响, 也作同样处理, 可得相应的 K_1 、 K_2 、 K_3 及 k_1 、 k_2 、 k_3 值。

图 2 为正交试验混合溶剂浸出后粕中游离棉酚与三因素的关系图。

由图 2 可知:

- (1) 乙醇浓度为 88%(重量%)时浸出所得粕中的游离棉酚降低最多。
- (2) 随浸出温度上升而使浸出粕中游离棉酚含量降低越多, 但粕中总棉酚也随之增加。
- (3) 粕中游离棉酚随时间之增加而降低较大。

通过正交试验, 降低粕中游离棉酚的最好工艺条件, 以采用 88%重量百分比的乙醇溶液, 浸出温度 45℃, 浸出时间 2 小时为优。

2. 找出降低棉子粕中残油率的最佳工艺条件

采用上面同样的方法得出数值, 并列于表(五)。

表(四) 正交试验浸出粕中游离棉酚的降低结果和分析

试验号	A 乙醇浓度 重量(%)	B 浸出温度 (℃)	C 浸出时间 (小时)	粕中 游离棉酚 (干基)(%)
1	90	40	1	0.240
2	90	45	1.5	0.161
3	90	50	2	0.115
4	88	40	1.5	0.223
5	88	45	2	0.061
6	88	50	1	0.130
7	85	40	2	0.139
8	85	45	1	0.289
9	85	50	1.5	0.112
K_1	0.516	0.602	0.659	
K_2	0.414	0.511	0.496	
K_3	0.540	0.357	0.315	
k_1	0.172	0.201	0.220	
k_2	0.138	0.170	0.165	
k_3	0.180	0.119	0.105	
$R_{\text{极差}}$	0.126	0.245	0.344	

表(五) 正交试验浸出粕中残油率

试验号	A 乙醇浓度 重量(%)	B 浸出温度 (℃)	C 浸出时间 (小时)	粕中 残油率 (干基)(%)
1	90	40	1	1.17
2	90	45	1.5	0.65
3	90	50	2	0.42
4	88	40	1.5	0.41
5	88	45	2	0.38
6	88	50	1	0.65
7	85	40	2	0.50
8	85	45	1	1.24
9	85	50	1.5	0.45
K_1	2.24	2.08	3.06	
K_2	1.44	2.27	1.51	
K_3	2.19	1.52	1.30	
k_1	0.73	0.69	1.02	
k_2	0.48	0.76	0.50	
k_3	0.73	0.51	0.43	
$R_{\text{极差}}$	0.80	0.75	1.76	

图 3 为正交试验混合溶剂浸出后粕中残油率与三因素的关系图。

从图 3 中可以看出:

- (1) 当乙醇浓度为 88%时, 粕中残油率降至最低。

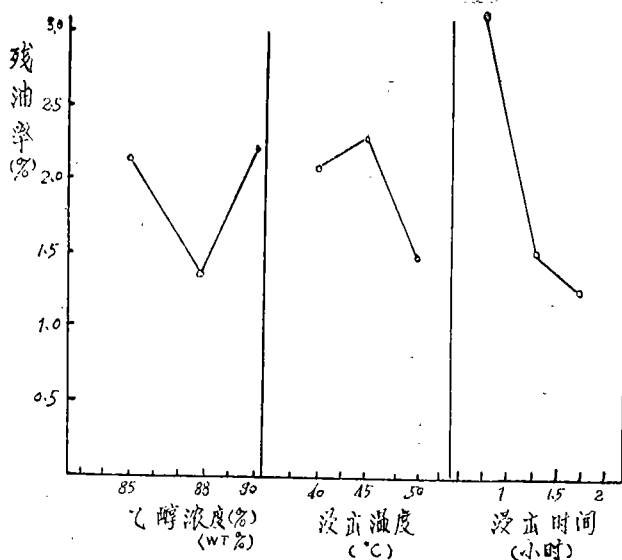


图 3

(2) 温度升高，粕中残油率随之下降。

(3) 浸出时间延长，粕中残油率随之下降。

由此可知，降低棉籽粕中残油率的工艺条件，以乙醇浓度 88%、温度 45℃、时间 2 小时为宜。

(三) 用轻汽油和用混合溶剂浸出粕的比较

棉仁片用馏程为 60—70℃ 的轻汽油进行浸出，即一次浸出所得棉籽粕，经显微观察其色腺体大部分未破裂，粕中残油率 1.52% (干基)；混合溶剂浸出粕的残油率则为 0.38%。单用轻汽油一次浸出粕中，游离棉酚含量为 1.24% (干基)，总棉酚 1.25% (干基)；而混合溶剂浸出粕中游离棉酚含量为 0.061% (干基)，总棉酚为 0.735%。说明单用轻汽油浸出所得棉籽粉，几乎保留棉籽仁中的全部游离棉酚。这是因为用轻汽油无法使棉籽色腺体破裂，因而无法浸出棉酚。所以，用乙醇与轻汽油之比为 30 : 70 的混合溶剂浸出时，其效果比用轻汽油要好。

表(六)用轻汽油和用混合溶剂浸出粕的比较

浸 出 方 式	棉粕中残油率 (干基)(%)	粕中游离棉酚 (干基)(%)	粕 中 总 棉 酚 (干基)(%)
用 轻 汽 油 浸 出	1.52	1.240	1.250
采用乙醇溶液和轻汽油 混合溶液浸出	0.38	0.061	0.735

(四) 棉籽浸出粕中的氨基酸

混合溶剂浸出后所得的棉籽粕中组成蛋白质的各种氨基酸，经北京粮食部谷物油脂化学研究所分析，含水分 10.37%，含氨基酸量见表(七)。

表(七) 棉籽蛋白、棉籽粕、大豆蛋白氨基酸的含量
与联合国粮农组织所定的标准蛋白质的组成比较表

名 称	氨基酸克数/100克 棉 籽 粕	氨基酸克数/100克 棉 籽 蛋 白 质	氨基酸克数/100克 大 豆 蛋 白 质	FAO/WHO 标 准
天门冬氨酸	6.13	11.85	10.2	—
苏氨酸	2.23	4.31	3.8	—
丝氨酸	2.42	4.68	5.0	—
谷氨酸	14.67	28.35	16.5	—
甘氨酸	2.75	5.32	3.8	—
丙氨酸	2.66	5.14	3.9	—
胱氨酸	0.76	1.47	0.7	3.5
蛋氨酸	0.49	0.95	1.1	
缬氨酸	2.99	5.78	4.3	5.0
异亮氨酸	2.14	4.14	4.2	4.0
亮氨酸	3.75	7.35	7.0	7.0
酪氨酸	1.51	2.92	3.1	—
苯丙氨酸	3.20	6.17	4.5	—
赖氨酸	3.01	5.82	5.8	5.5
组氨酸	1.58	3.05	2.4	—
精氨酸	7.54	14.57	7.0	—
脯氨酸	2.01	3.89	4.8	—
总 数	59.84	—	—	—
校 正	51.74	—	—	—

注：总含量中未包括色氨酸。

校正含量为总含量扣除水解时增加的水分。(按每克分子氨基酸扣除 1 克分子水计算)后的蛋白质含量。

从表(七)可以看出棉籽蛋白中的氨基酸成份很好。其中赖氨酸之含量和大豆蛋白中的含量几乎一样，并略超过粮农组织所定之标准。而棉籽蛋白中所含硫氨基酸，则大于大豆蛋白中的含量。赖氨酸和含硫氨基酸的多少是目前评价营养价值的重要指标。棉籽蛋白质中所含之谷氨酸，是大豆蛋白中含量的 1.7 倍。所以，用同样重量的原料做酱油，棉籽蛋白所做的质量要好得多。

结 论

通过试验研究，证明棉籽仁片采用乙醇——轻汽油混合溶剂浸出去毒的效果非常良好。采用混合溶剂浸出的条件为乙醇：轻汽油 = 30：70(重量比)，其中乙醇的浓度为 88%(重量%)。浸出温度 45℃，浸出时间 2 小时。在这样的条件下，可以将棉籽粕中的游离棉酚降到 0.061%。将此粕经过脱溶处理，可以将粕中游离棉酚降到 0.010% 以下。粕中残油率降到 0.38%(干基)。总棉酚降到 0.735%。

所得的去毒棉籽粕中，含蛋白质约 55% 左右。其营养价值非常好。棉籽蛋白质中所含

之赖氨酸量与大豆一样,含硫氨基酸量高于大豆蛋白质,含谷氨酸量为大豆蛋白质的1.7倍。因此,在用作饲料方面,棉籽蛋白完全可以代替大豆蛋白。例如经过鸡的喂养试验,喂养效果比大豆粕好。经过做酱油试验,其鲜味比大豆做的酱油好,并且没有异味。

棉籽蛋白的粕粉在脱溶时,如采用低温脱溶法,则棉籽蛋白的溶解度降低很少。所得低温脱溶棉籽蛋白粕粉,可用作糖果的发泡剂,代替大豆蛋白作为发酵时所需的氮源,可代替鱼粉及大豆粕作为猪的饲料,还可用作鱼的饲料,从而进一步扩大了棉籽蛋白的用途。

采用混合溶剂浸出后所提取的苯胺棉酚,其得率可达0.4—0.5%,由它提纯制成纯棉酚或醋酸棉酚已制成锦棉片,对于肺癌、胃癌和肝癌、有一定的疗效。棉酚用在男性避孕药上也有一定效果。在治疗妇科病,如子宫肌瘤、功能性出血、子宫内膜异位及治疗泌尿科疾病,如前列腺增生、前列腺癌也有疗效。

另外,苯胺棉酚用作抗氧化剂,在橡胶、塑料工业中用作防老化剂、农业上用作杀虫剂,均有很大希望。

参 考 文 献

- [1] Chorng. W.Y.J.R. Cough and C.M.Lyman. The Nutritional Value of Prepress—Solvent Cottonseed Meals. JAOCS 32, p 103—109(1955)
- [2] Viy. H.L.E.FH.Enves. H.K.Gordner and M.G.Lanbou. Degossypolized. Cottonseed Flour The Liguia—Cyclone proceso, JAOCS 51, p 611—615(1971)
- [3] 关于旋液分离法制取棉籽蛋白的情况, 《油脂科技》
P 91—92 1—2 (1981)

The Extraction and Detoxification of Cottonseed Flakes by a Mixed Solvent of Ethanol and Hexane

Liu Fu-Guang, Zang Da-Yu

Abstract

In general cottonseed contains about 55% kernel. The kernel contains 30—33% oil, 35—38% protein. The composition of amino acids of cottonseed protein is nearly similar to that of soybean protein.

However, since there exist many toxic pigment glands in the cottonseed kernel, the cottonseed protein has not been used as human food so far. Its utilization in feedstuff is merely beginning.

In this paper a method has been provided to extract cottonseed oil from cottonseed flakes and simultaneously to reduce the toxin—free gossypol content—by using the mixture of aqueous ethanol and commercial hexane as a solvent. Thus the extracted meal has met the standard for feeding.

The following investigations on extraction have been made.

1. After a series of tests, the effects of various rations of mixed solvent on the extraction and detoxification have been derived.
2. The optimum conditions of extraction are found through perpendicular tests.
3. Systematic comparisons between the extraction effects by using mixed solvent and by using hexane alone are made.
4. The amino acid components of the extracted cottonseed meal are analyzed quantitatively.

After the series of tests it is concluded that the method of extraction and detoxification of cottonseed flakes by using a mixed solvent of ethanol and hexane is available.