

棉酚与“橡皮蛋”

沈 峰

(无锡高等师范学校数理系, 江苏无锡, 214001)

文章编号: 1005-6629(2009)12-0050-03

中图分类号: O625.31

文献标识码: E

“有一种鸡蛋, 煮后蛋黄弹性十足, 扔在地上能像乒乓球一样弹起……”近来, 全国不少省市出现了这种“问题鸡蛋”。该鸡蛋煮熟后蛋白略暗, 蛋黄略显青色, 很有弹性, 很难捏碎, 和普通蛋黄饱含粉末状物质不同, 胶质感明显, 因此人们形象的给这种鸡蛋起了个名字叫“橡皮蛋”。经有关专家分析检测认为“橡皮蛋”的形成极有可能是因为鸡饲料中渗入过多有毒棉酚所致。那么棉酚是怎样的一种化学物质? 为何饲料中含有棉酚, 它究竟有何毒性?

1 棉酚简介

棉酚, 又名棉毒素或棉籽醇, 英文名为gossypol。它是锦葵科植物草棉、树棉或陆地棉成熟种子、根皮中提取的一种多元酚类物质。经提纯精制后的棉酚呈嫩黄色, 是含有六个羟基的多环醛, 其分子式为 $C_{30}H_{30}O_8$, 相对分子质量为518.562, 化学名2,2'-联二萘-8,8'-二甲酰基-1,1'-6,6'-7,7'-六羟基-5,5'-二异丙基-3,3'-二甲基, 它具有三种互变异构体, 分子结构如图1所示:

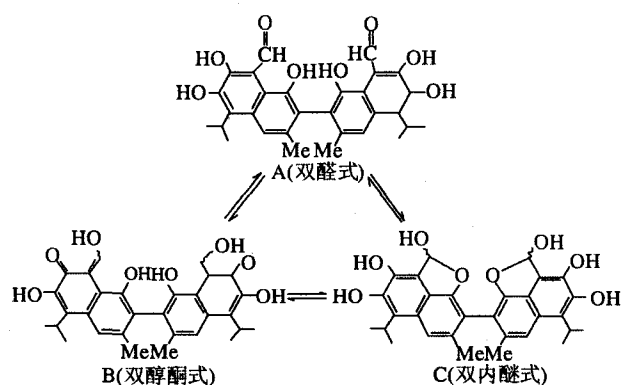


图1 棉酚立体结构示意图

1.1 棉酚的性质

棉酚能溶于甘油三酯、硫醚、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、丁醇、丙酮、丁酮、乙醚、乙酸乙酯、吡啶等有机溶剂, 难溶于甘油、环己烷、苯、轻汽油等, 不溶于水和低沸点的石油醚。

棉酚呈弱酸性, 能与氢氧化钠、碳酸钾的水溶液反应, 生成二钠盐或二钾盐, 呈姜黄色。棉酚极易被氧化而变质, 它的乙醇溶液或碱金属盐的水溶液对氧化剂很敏感, 易被过氧化氢、费林试剂等许多氧化剂氧化, 甚至被空气中的氧气氧化, 被氧化以后, 颜色变深直至棕黑色。棉酚和苯胺、吡啶等反应, 可以生成非离子化合物, 其化合物极其稳定。棉酚能和醋酸结合生成醋酸棉酚, 和甲酸结合生成甲酸棉酚和羧酸反应生成络合物, 该络合物在水和热的作用下又分解为原来的羧酸和棉酚, 利用这一特点, 在精制和提纯棉酚上起了重要的作用。棉酚分子中有醛基, 它具有醛基的一切性质。棉酚是多元酚, 可以形成醚。在稍高于熔点的温度下长时间加热, 棉酚可以脱水生成橙色化合物, 失水棉酚。

1.2 棉酚的应用

(1) 棉酚本身是一种天然色素, 因此, 较早利用棉酚的是在染料行业, 用重氮芳香胺与棉酚进行偶联, 得到一种棉花染料。

(2) 棉酚用作抗氧化剂及稳定剂。根据报道棉酚可用作粘接矿物用的凝固促进剂、铸件芯管粘合剂、沥青漆的调节剂、润滑剂配料等。棉酚可用来抗乙烯系化合物的聚合。由于棉酚在低浓度时有显著的抗氧化能力, 可用于非食用产品, 如橡胶及石油工业产品的制备, 磷酸基苯甲酸棉酚可用作合成橡胶的稳定剂; 棉酚作为铁的减活化剂可延长铁锅的使用寿命。另外, 棉酚可作为火箭固体推进剂的加工辅助剂。

(3) 棉酚作为植物生长抑制剂, 能够调控果树和烟草腋芽的发育, 降低植物种子的萌发率, 抑制植物幼苗生长, 降低植物过氧化物酶活性。它可作为杀虫剂, 有效抵抗棉铃虫、金刚钻、棉蚜虫等虫害; 还具有抑制枯萎病、抵抗鼠害作用。

(4) 棉酚有很高的抗氧化能力, 作为稳定剂可应用于食品工业, 提高维生素A的稳定性等; 作为食物抑制剂, 应用于众多场合已有50多年, 其原理

是棉酚能抑制胃蛋白酶原转化为胃蛋白酶。但是因为本身的弱毒性,限制了棉酚在食品行业中的应用,制取的棉酚拆分后所得的右旋体棉酚可充分发挥其作用。

(5) 棉酚可用作医药原料、生物制品可以作为调经、抗内出血、抗肺结核、抗肿瘤和抗病毒等的药剂。在中国,据报道棉酚可作为男性避孕药,其显著作用在于破坏精子的形成。

1.3 棉酚的提取

棉酚主要存在于棉仁的色腺体内,色腺体壁对极性溶剂十分敏感,遇极性溶剂即破裂,释放出色素微粒,其主要成分就是棉酚。但如果未遇到极性溶剂,色腺体壁可承受机械压力而保持完整,即使色腺体破裂也不会释放出其所含的色素。因此,从棉仁中提取棉酚大都采用极性溶剂,如丙酮、乙醇、甲醇、异丙酮等。

(1) 利用棉籽仁直接制取棉酚

棉籽仁放入丙酮低温搅拌10小时左右,先萃取出棉籽中的油脂和棉酚,然后加入水,调节至丙酮浓度为85%,可析出棉籽油,分离棉籽油和丙酮水溶液,在丙酮水溶液中加入一定量的苯胺搅拌,室温静置24小时,便于苯胺棉酚充分结晶,真空过滤,所得粗苯胺棉酚晶体重结晶一次,即得浅棕色苯胺棉酚晶体,得率约为7.5 g苯胺棉酚/kg棉仁料。

(2) 由苯胺棉酚制取

溶于乙醚中的苯胺棉酚易与硫酸作用,可使棉酚沉淀出来,硫酸苯胺用水洗涤弃去,游离的棉酚与冰醋酸结合,形成醋酸棉酚。具体步骤如下:1公斤苯胺棉酚溶于15升乙醚中搅匀,加入2升50%的冷硫酸-乙醇溶液,搅拌30分钟,待苯胺完全溶解,用5升蒸馏水充分洗涤,静置半小时,至油水两相分层后,弃去水相,乙醚相用无水硫酸钠干燥后,加入1升冰醋酸,静置过滤。减压蒸馏回收乙醚至膏状,再用10%的冰醋酸乙醚洗涤,再用0.5升石油醚洗涤,真空干燥,即得浅黄色针状醋酸棉酚晶体。

(3) 从棉油水化油脚中提取棉酚

将含5%棉酚的18 kg毛棉油水化油脚用含0.4 mol·L⁻¹磷酸的84%丁酮回流(80℃)2小时,分离水解键合的色素腺体,水解液冷却至室温,水洗静置分层,上层返回使用,下层用5升丁酮水溶液的恒沸混合溶液洗涤5次,对洗涤物进行蒸馏浓缩,所得丁酮-水溶液留作下次使用。向浓缩液中加入35%(V/V)的冰醋酸,搅拌后静置1~2小时。将结晶混合液上层丁酮转入另一个容器,减压抽滤棉酚晶体,45℃真空干燥5小时,即得醋酸棉酚,回

收率45%。

1.4 棉酚含量的测定方法

常见的棉酚分析方法包括极谱分析法、荧光淬灭法、纸上层析法,国内普遍使用的是GB 13086-1991的测定方法——苯胺比色法和紫外分光光度法(UV法)。近几年来随着尖端仪器的不断发展,相继出现了气相色谱法、原子吸收法和高效液相色谱法的分析测定方法。苯胺比色法的缺点是步骤繁琐,苯胺毒性大,而且对棉酚结构类似物质的干扰比较大;UV法虽简便易行,但属于非特征性测定,往往由于其样品的处理不彻底、不当或其他成分干扰,使测定结果不够准确;原子吸收法准确度和灵敏度与UV法接近;气相色谱法与分光光度法比较,可排除色素干扰,且制作过程简单;高效液相色谱法属于特征性测定,方法简单、易行、迅速。相比之下,气相色谱法与高效液相色谱法的准确度高,但仪器设备要求也更高。

2 棉酚与饲料

2.1 棉酚毒性

棉酚是棉籽中的主要有毒色质。棉籽油可供食用,棉籽饼可作饲料。在加工生产棉籽油和棉籽饼时,主要副产品棉酚是必须被排除的毒物。棉酚是一种低毒物质,家畜在短时间内大量食用棉籽饼而引起急性中毒的情况并不常见。生产中发生的中毒,多是由于长期不间断饲喂家畜棉籽饼,导致棉酚在体内积累而产生慢性中毒,因此棉酚中毒是积累性的。棉酚按其存在形式分为游离棉酚(free gossoypol)和结合棉酚(bound gossoypol)。一般游离棉酚占棉籽仁干重的0.85%,结合棉酚占0.15%左右。结合棉酚无毒性,游离棉酚决定了棉籽饼的毒副作用。游离棉酚其的毒性主要是由活性醛基和活性羟基产生的并能引起多种危害,大量棉酚进入消化道后,可刺激胃肠黏膜引起胃肠炎;进入血液后能损害心、肝、肾等实质性器官。另外,在体内能它与蛋白质和铁等结合,可使一些功能蛋白酶失活,与铁结合则易导致缺铁性贫血;它还能影响雄性动物的生殖机能,影响蛋白质。因此,棉酚利用不当就会造成直接经济损失,甚至危害人的健康。

2.2 如何脱除毒性

在食品和饲料工业中,棉籽前处理时就应及早脱除棉酚,尽量减少棉酚的毒性。脱除棉酚毒性的方法主要有物理、化学、生物发酵等方法,还可以通过前面提到的提取棉酚的方法达到脱除的目的。对于棉籽油中的棉酚,为达到国家规定的标准,可通过硅藻土和氧化铝对棉酚进行吸收。关于棉酚中毒,目前尚无特效解毒药物,一般原则是采取消除

致病因素,加速毒物的排除及对症疗法。由于棉籽饼中毒多为慢性蓄积性中毒,故用洗胃、导泻等来排出毒物无特殊意义,可静脉注射25%的葡萄糖溶液,以保护肝脏和增强解毒机能。

2.3 “橡皮蛋”形成原因

据上海市禽蛋公司反映,近年来从外地调进的鲜蛋中,常检出含游离棉酚的“橡皮蛋”,有的地区高达5%。经专家分析调查,其原因是:

(1) 农民缺乏使用棉饼的科学知识,自配鸡饲料,添加20~30%未去毒的棉饼,每公斤饲料含游离棉酚高达200~300 ppm,是专家建议游离棉酚允许含量的10到15倍。

(2) 用猪料喂鸡。很多地区猪料比鸡料价格低,而猪料中棉饼占20%,虽经去毒,仍含游离棉酚70~80 ppm,超过允许含量的3倍以上。

(3) 有的饲料厂蛋鸡饲料添加棉饼会量偏高(占8%以上),虽经硫酸亚铁去毒,仍含游离棉酚30 ppm,超过允许含量的50%。

(4) 产出的鸡蛋经过一定时间的贮藏后,蛋黄中的铁离子与游离棉酚结合,生成黄绿色或红褐色的复合物形成“橡皮蛋”。因此,鸡蛋贮藏时间不宜超过7天,贮藏时温度应保持在10℃以上,贮

藏温度低于10℃“橡皮蛋”的发生率会增高,并随贮藏时间的延长有增高的趋势。

3 小结

“橡皮蛋”的形成主要是由于家畜喂养饲料中含有过多含量的棉酚所致。值得提醒的是,由于食物链的作用,棉酚的毒性可能会影响到人类的健康安全。因此,我们应该大力推进食品及饲料科技进步,制定和完善食品及饲料行业政策法规,作为化学工作者,要大力普及相关知识,使我国食品及饲料工业得到健康发展。

参考文献:

- [1]王朝生.浅谈棉毒素[J].中国棉花,1982,9(2):17.
- [2]付翠珍.棉毒素简介.中国棉花,1982,9(1):45~48.
- [3]马勇健,石根勇,陈蓓.高效液相色谱法测定棉籽油中的游离棉酚[J].卫生研究,1993,22(5):302~305.
- [4]Berardi Leah C, Coldblatt Leo A, Cossypol. Toxic Constituents of Plant Foodstuffs (Irvine E Liener ed.). New York: Academic Press, 1980. 183~237.
- [5]冯立田.棉酚及其应用研究的概况和某些进展[J].山东师大学报(自然科学版),1999,14(1).
- [6]祁成年.棉酚中毒导致鸡蛋品质异常事件的原因调查[J].安徽农业科学,2007,35(21).

中国教育学会化学教学专业委员会 2009年工作会议纪要

大会秘书处

文章编号: 1005-6629(2009)12-0052-02

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

中国教育学会化学教学专业委员会2009年工作会议于8月25日在吉林省珲春市召开,会议由我会主办,吉林省化学教学专业委员会承办。会议回顾了一年来我会的主要工作: 1.由安徽省教育学会化学教学专业委员会承办的“全国初中化学优质课观摩评比暨教学改革研讨会”在黄山市举行; 2.由浙江省教育学会中学化学教学分会、杭州外国语学校承办,浙江省教育厅教研室、浙江省特级教师协会协办的“全国化学特级教师杭州论坛暨化学教学专业委员会第十三次学术年会”在杭州召开; 3.我会成立25周年纪念文集《改革进取 开创化学教育新局面》,于3月出版,正在征订发行; 4.第19届“全国初中化学素质和实验能力竞赛(天原杯)

活动”于4月12日举行; 5.由北京师范大学化学学院承办、北京化学会协办的“第二届全国化学教育专题学术研讨会”在北京召开。会议主题: 新课程理念下的化学课堂教学设计研究; 6.由山东莱芜职业技术学院承办、小学教师化学教育研究中心山东中心组和江苏中心组协办的“2008年全国小学教师教育化学教学研讨会”在山东莱芜市召开; 7.由华北五省市协办、北京市教育学会化学教学研究会承办的“2008年全国高中化学优质课(华北区)观摩评比暨教学改革研讨会”于2008年11月20~24日在北京市按计划进行。由中南六省区协办、广西教育学会中学化学教学专业委员会承办的“全国(中南片)高中化学新课程专题研讨暨高中化学实

(下转第56页)