

文章编号:1000-2642(2006)06-1027-05

文冠果油的冷榨提取及理化性质研究

邓红,何玲,孙俊

(陕西师范大学食品工程系,陕西西安 710062)

摘要:以文冠果籽为原料,通过机械压榨法获取文冠果冷榨油,通过化学方法分析了文冠果冷榨油的理化指标,并通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析了文冠果冷榨油的主要脂肪酸的组成。结果表明:文冠果油冷榨条件为:压力 $55\text{ MPa} \pm 2\text{ MPa}$,仁壳比9:1(g/g),压榨时间8 h,冷榨油得率为40.44%;文冠果冷榨油主要理化指标测定结果为:相对密度(d^{20})0.914,折射率(n^{20})1.472 3,酸价0.601 mgKOH/g,碘价(I)121.4 g/100 g,皂化值216 mgKOH/g,过氧化值0.16 meq/kg;文冠果种仁含油率为58.91%,其中脂肪酸的组成成分主要是亚油酸42.36%,油酸31.81%,棕榈酸10.04%,11-二十碳烯酸6.08%,13-二十二碳烯酸5.29%,硬脂酸2.6%,15-二十四碳烯酸1.44%,二十二烷酸0.38%。

关键词:文冠果;冷榨;理化指标;气相色谱-质谱

中图分类号:TS 201

文献标识码:A

COLD PRESSIN EXTRACTION OF *XANTHOCERAS SORBIFLIA* BUNGE OIL AND ITS PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

DENG Hong, HE Ling, SUN Jun

(Department of Food Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China)

Abstract: Cold pressing oil of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge was extracted by mechanical pressing. The optimum pressing conditions were: pressure $55\text{ MPa} \pm 2\text{ MPa}$, seed/husk ratio 9:1 (g/g) and pressing time 8 h, under which oil recovery was 40.44%. The main physico-chemical indexes of the oil were relative density 0.9144, refractive index 1.4720, acid value 0.601 mg KOH/g, iodine value (I) 121.4 g/100 g, saponification number 216.091 mg KOH/g, and peroxide value 0.16 meq/kg. Gas chromatography - mass chromatography (GC - MC) showed that the seeds of *X. sorbifolia* contained oil 58.91% and the fatty acids consisted of linoleic acid 42.36%, oleic acid 31.81%, hexadecanoic acid 10.04, 11-eicosenoic acid 6.08%, 13-docosenoic acid 5.29%, octadecanoic acid 2.6, 15-tetracosenoic acid 1.44% and docosanoic acid 0.38%.

Key words: *Xanthoceras sorbifolia* Bunge; cold pressing; physico-chemical indexes; GC - MC

文冠果又名文灯果、僧灯木道等,为无患子科文冠果属落叶小乔木或灌木,原产我国北方黄土高原,陕西、宁夏、新疆、甘肃、内蒙古、东北各省及华北北部均有野生的天然林或零星树木分布。文冠果种子可食用,也可榨油,种仁含油55%~66%,可供食用和医药、化工用。文冠果适应性很强,耐干旱、瘠薄,根

系发达,萌蘖力强,生长快、结实早、产量高、寿命长、经济价值大,是珍贵的观赏兼重要的木本油料树种^[1-3]。全国现有文冠果栽培面积约5.35万 hm^2 ,年产种子在100万kg以上,仅陕西省志丹县就有200 hm^2 文冠果林,种子年产量约有2000kg以上。文冠果极强的抗寒抗旱能力及适应性,使之成为我国北方

收稿日期:2006-07-28

作者简介:邓红(1967-),女,湖南新化人,陕西师范大学副教授,博士,从事植物有效成分的分离提取、食品工程及绿色包装材料的研究。

地区很有发展前途的木本油料和水土保持树种。目前文冠果被国家列为木本燃料油能源主要树种,其选育推广受到国家高度重视,大力发展文冠果势在必行^[4-5]。目前有关文冠果种仁及种壳的理化分析已有一些报道^[6-9],但采用冷榨法提取文冠果油的研究未见报道,且针对陕西志丹县文冠果种仁冷榨油的系统理化分析未见报道,尤其是作为生物柴油原料的一些特性指标的分析更是空白,因而本分析研究对深入开发利用文冠果资源有着重要的作用。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂和仪器设备

1.1.1 原料

文冠果籽(*Xanthoceras sorbifolia bunge* Seeds)购自陕西省志丹县特种作物研究所,挑选完整、饱满、无虫害的文冠果籽作为试验原料。

1.1.2 主要仪器

QP 2010 型气相色谱-质谱仪:日本岛津公司,色谱柱为 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 的毛细管柱,内涂 SE-54; CARVER LABORATORY PRESS (静压式榨油机); FRED S. CARVER. INC; SHB 型循环水式多用真空泵:郑州长城科工贸有限公司; KE-52 AA 型旋转蒸发器:上海亚荣生化仪器; SB 5200 D 型超声波清洗机:宁波新芝生物科技股份有限公司; JA 2003 N 型电子天平:上海精密科学仪器有限公司; KDF-2311 型康达多功能食品破碎机:天津市达康电器公司; 500 MH 型电子调温电热套:北京科伟永鑫实验仪器设备厂; 101 型电热鼓风干燥箱:北京科伟永鑫实验仪器设备厂; 玻璃仪器气流烘干机:郑州长城科工贸有限公司; 电热恒温水浴锅:北京科伟永鑫实验仪器设备厂; 酸碱滴定管、折光仪、冰箱、称量瓶、试管、移液管、烧杯等。

1.1.3 试验试剂

石油醚(分析纯):天津市富宇精细化工有限公司; 无水乙醇(分析纯):开封东大化工(集团)有限公司; 正己烷(分析纯):天津市富宇精细化工有限公司; 环己烷(分析纯):西安市三浦精细化工厂; 冰醋酸(分析纯):天津市化学试剂三厂; 氢氧化钾(分析纯):天津市河东区红岩试剂厂; 乙醚、淀粉、氯仿、碘等均均为国产分析纯。

1.2 文冠果油的冷榨

1.2.1 工艺流程

文冠果籽 → 清洗 → 烘干 → 整果破碎 → 仁壳分离 → 果仁粉碎、果壳粉碎 → 配比混合 → 压榨 → 文冠果冷榨油

1.2.2 制备方法

采用静压式机械压榨法。

1.2.3 操作要点

1.2.3.1 清洗和烘干 挑选出有虫害的、干瘪的文冠果籽,用自来水清洗,去除粘附在表面的杂质,低温烘干或自然晾干。

1.2.3.2 整果破碎 手工破碎。

1.2.3.3 混合配比 仁壳比分别为 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1 及 10 : 0。

1.2.3.4 压榨 初始压力约在 10 MPa 左右开始出油,缓慢升压,最终压力保持在 55 MPa ± 2 MPa,维持压力 6 ~ 8 h。

1.3 文冠果籽及文冠果冷榨油的常见理化指标分析

1.3.1 文冠果籽理化指标的测定方法

容重的测定:GB/T 5498-85;

千粒重的测定:GB/T 5519-88;

含仁率的测定:GB/T 5499-89;

粗脂肪含量的测定:GB/T 5512-85。

1.3.2 文冠果油常见理化指标的测定方法^[10]

水分及挥发物的测定:105℃烘箱法,GB/T 5528-1995;

折光率的测定:GB 5527-85;

相对密度的测定:GB 5526-85;

酸价的测定:GB 5530-85;

碘价的测定:GB/T 5532-1995;

过氧化值的测定:GB/T 5538-1995;

皂化值的测定:GB/T 5534-1995。

1.4 文冠果油燃油原料特性指标的分析

运动粘度的测定:GB/T 265-1988;

凝点的测定:GB/T 510-1991;

表面张力的测定:GB/T 6541-1991;

残碳的测定:GB/T 268-1987;

闪点的测定:GB/T 261-1991;

十六烷值指数的测定:GB/T 11139-1989;

热值(弹筒发热量)的测定:DL/T 567.8-95;

铜片腐蚀的测定:GB/T 5096-1991。

以上 1.4 中的指标分析采用送检方式,由陕西省石化产品质检二站代为检验。

1.5 文冠果油脂肪酸组成分析

采用气质联用仪器分析法进行。

1.5.1 甲酯化方法^[11]

称取约 100 mg 油样,置于具塞试管中,加入 1 ~ 2 mL 石油醚(30 ~ 60℃)与苯(1 : 1)的混合液,振摇使油脂溶解后,加入 1 ~ 2 mL, 0.4 mol/L 的 KOH-甲

醇溶液,混匀后在室温下静置5~10 min,再加入12 mL水,振摇静置取上层溶液,进行色谱分析。

1.5.2 气相色谱-质谱分析条件

载气He,柱前压为109.8 kPa,分流比为20:1,进样温度为250℃,进样量为1 μL,接口温度270℃,程序升温150℃ $\frac{10^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 220℃,220℃ $\frac{5^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 280℃,280℃保持3 min。质谱电离方式EI,离子源温度200℃,电离方式70 eV,加速电压6 kV,分辨率800,扫描范围m/z:50~450。

2 实验结果与分析

2.1 文冠果籽的理化性质分析结果

文冠果籽的容重、千粒重、壳仁比、种仁水分及含油率等指标的分析均按相应的国标进行,结果如表1所示:

表1 文冠果籽理化指标的分析结果

Table 1 Analysis results of physical and chemical index of *Xanthoceras sorbifolia bunge* Seeds

项目	容重 g/L	千粒重 kg	壳仁比 g/g	种仁含油率 /%	种仁水分 /%
指标	593.4	0.83	44:56	58.91	2.28

由表1可知,文冠果与花生、玉米相比,其容重较小(花生的容重为600~680 g/L^[12],玉米的容重为705~770 g/L^[13]);种仁含油率为58.91%,比许多油料作物高很多,如花生、大豆、油菜籽的含油率分别仅为46%~52%,17.84%~22.73%,39.1%^[14~15];也比麻疯树(39.8%)、光皮树(32.6%)、茶树籽(36.6%)、桐籽(33.2%)等的含油率高^[16],因此文

表3 文冠果油理化指标的分析结果

Table 3 Analysis results of physical and chemical index of *Xanthoceras sorbifolia bunge* cold pressing oil

项目	水分及挥发 物含量/%	折射率 20℃	相对密度 d ²⁰	酸价 mgKOH/g	碘价 g/100 g	过氧化值 meq/kg	皂化值 mgKOH/g
指标	0.018	1.4723	0.914	0.601	121.4	0.16	216

由表3可知,文冠果油的折光指数为1.4723,相对密度为0.914,与其他植物油相比较低,与王红斗,韦业等报道的结果相近^[2];酸价和过氧化值分别为0.601 mgKOH/g和0.16 meq/kg,说明文冠果冷榨油新鲜无质变;碘价高达121.4 g/100 g,说明文冠果冷榨油中不饱和脂肪酸的含量较高,可作为优质食用油原料。

2.4 文冠果冷榨油的燃油理化性质分析结果

文冠果油能否作为生物柴油的原料,与它的理化性质有很大关系,能否成为汽车发动机的燃料,更与它们的燃油理化性质有关。现将文冠果油的燃油理化性质进行分析,并与其他油料、石化柴油的理化性质作一比较,列于表4中:

冠果是一种优质木本油料植物。

2.2 文冠果油冷榨取试验结果

由于本实验所用的冷榨机可调节的参数非常有限,且使用压力基本固定,为55 MPa~60 MPa因而只进行了简单的冷榨试验,油得率与仁壳比、压榨时间的结果如下:

由表2可知,仁壳比对文冠果油得率的影响大于压榨时间,但完全用种仁进行压榨,由于物料被压实,失去了油的通道,文冠果油的得率反而下降,所以仁壳比9:1(g/g)较好。同时由表2也可知,延长压榨时间对提高出油率有一定作用,但不明显,压榨时间以8 h为宜。

2.3 文冠果冷榨油常规理化性质分析结果

根据相应的国标对文冠果冷榨油经过了一系列的分析,其结果如表3所示:

表2 文冠果油的冷榨提取试验结果

Table 2 Experimental results of cold pressing extraction of *Xanthoceras sorbifolia bunge* oil

项目	仁壳比/(g·g ⁻¹)	压榨时间/h	油得率/%
1	6:4	6	28.74
2	6:4	8	29.13
3	7:3	6	30.88
4	7:3	8	31.07
5	8:2	6	32.75
6	9:1	6	39.09
7	9:1	8	40.44
8	10:0	8	38.36

由表4可知,文冠果油的相对密度、运动粘度和凝固点比柴油高,但比其他植物油低,且都在零号轻柴油的凝点以下;文冠果油的闪点较低,不利于其储存和输送;但其十六烷值较其他植物油高,残留碳分比其他植物油低,且文冠果油的热值很高,因此,与其他植物油相比,文冠果油是一种较好的生物柴油原料。

2.5 文冠果冷榨油气相色谱-质谱分析结果

文冠果冷榨油的气相色谱-质谱分析的图谱及脂肪酸组成见图1和表5,文冠果冷榨油与其他生物柴油的原料脂肪酸组成比较见表6。

表4 文冠果油与其他油料和石化柴油的燃油理化性质比较^[16]Table 4 Comparison of fuel physical and chemical property between *Xanthoceras sorbifolia bunge* cold pressing oil and other oil, diesel

品种	相对密度	运动粘度 /cst	表面张力 /(mN/m ⁻¹)	凝固点 /℃	残留碳分 /%	热值 (Kcal/kg ⁻¹)	自燃点 /℃	十六烷值	腐蚀铜片 /50℃ 3 h
文冠果油	0.914	38.11	25.3	-15	0.22	9 488	闪点 176	37	合格(1 b)
豆油	0.926	40.2	41.37	-7.5	0.58	9 300	363	27	/
芝麻油	0.922	36.89	40.32	-3	0.56	8 900	320	/	/
玉米油	0.922	34.74	41.48	-12.5	0.42	8 900	357	/	/
菜籽油	0.921	34.71	40.85	-12.5	0.52	9 300	闪点 210	32	/
米糠油	0.922	39.53	41.45	-10	0.35	8 900	340	/	/
花生油	0.919	39.3	41	3	0.36	9 000	360	/	/
向日葵油	0.924	31	/	-6.7	0.34	8 660	360	33	/
柴油	0.84	5.03	32.32	-22.5	0.003	10 150	220	50	合格

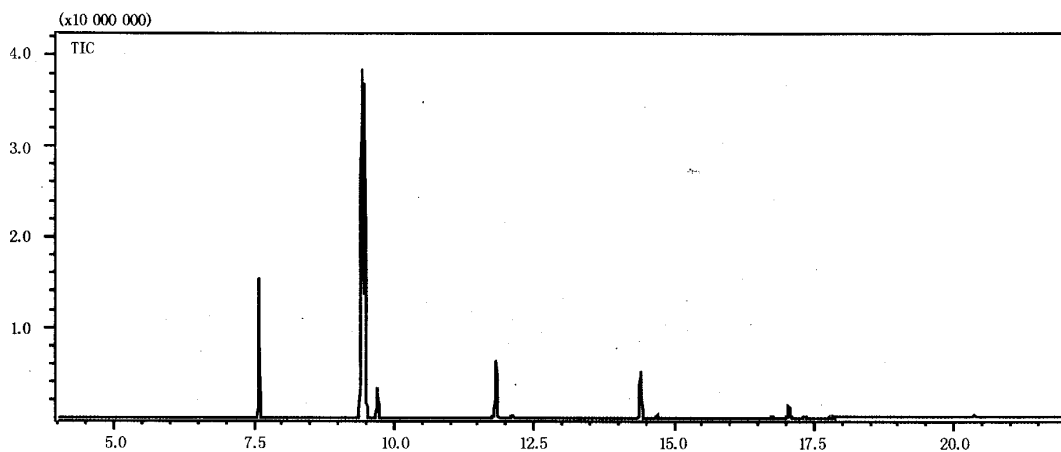


图1 文冠果冷榨油的气相色谱图

Fig 1 Gas chromatography picture of *Xanthoceras sorbifolia bunge* cold pressing oil

表5 文冠果冷榨油脂肪酸组成

Table 5 Composition of fatty acid of *Xanthoceras sorbifolia bunge* cold pressing oil

峰号	保留时间	百分含量	名称
1	7.59	10.04	Hexadecanoic acid, 棕榈酸
2	9.427	42.36	9,12-Octadecadienoic acid, 亚油酸
3	9.477	31.81	8-Octadecanoic acid, 油酸
4	9.709	2.60	Octadecanoic acid, 硬脂酸
5	11.83	6.08	11-Eicosenoic acid, 11-二十碳烯酸
6	14.407	5.29	13-Docosenoic acid, 13-二十二碳烯酸
7	14.701	0.38	Docosanoic acid, 二十二烷酸
8	17.049	1.44	15-Tetracosenoic acid, 15-二十四碳烯酸

由图1和表5可知,文冠果冷榨油主要含有8种脂肪酸,其中含量最高的是亚油酸(42.36%),其次是油酸(31.81%),棕榈酸(10.04%),11-二十碳烯酸(6.08%),其他的成分如硬脂酸、15-二十四碳烯酸、二十二碳烷酸则含量相对较少。油酸和亚油酸等

不饱和脂肪酸约占总脂肪酸的86.98%,文冠果油的不饱和度较高,这与前面的碘价分析结果相一致。

2.6 讨论

文冠果油的亚油酸含量很高,亚油酸是人体自身不能合成的必须脂肪酸,它具有防治心血管疾病和炎

症的发生,预防和改善动脉硬化,减少心脏病的发生,提高免疫力,防治糖尿病等作用^[17],因此文冠果油是一种非常好的食用油原料。

表6 文冠果冷榨油与其他生物柴油原料的脂肪酸组成比较^[16]

Tab 6 Comparison of fatty acid composition between *Xanthoceras orbifolia* bunge cold pressing oil and other biodiesel raw materials

原料	亚油酸	油酸	硬脂酸	棕榈酸	含油率/%
文冠果	42.360	31.81	2.600	10.040	58.91
麻疯树	32.700	47.30	1.800	18.200	39.8
光皮树	48.500	30.50	1.767	16.533	32.6
茶油	9.167	77.83	1.700	10.600	36.6
桐油	22.067	16.40	2.567	5.733	33.2
油菜籽	15.467	14.50	1.133	3.567	33.4

在试验中,可观察到用冷榨法所得到的油的颜色比其他植物油(如苹果油、花生油、芝麻油等)的颜色更黄更深,可初步得出文冠果油中含有较多的黄色素,这种颜色对紫外辐射有着较强的屏蔽保护作用^[18],可以考虑今后对文冠果油的色泽进行系统研究,探讨其在化妆品行业应用的可能性。

3 结论

1)文冠果油冷榨工艺条件为:压力 55 MPa ± 2 Mpa,仁壳比 9 : 1 (g/g),压榨时间 8 h,在此条件下冷榨文冠果其油得率为 40.44%。

2)文冠果冷榨油含有多种脂肪酸,特别是含有大量的不饱和脂肪酸,尤其以亚油酸含量最高,达 42.36%,油酸含量达 31.81%,还有 10.04%的棕榈酸,6.08%的 11-二十碳烯酸,5.29%的 13-二十二碳烯酸,2.6%的硬脂酸,1.44%的 15-二十四碳烯酸等,可作为食用油原料,以及医药、化妆品等行业的原料。

3)文冠果油的相对密度和凝固点比柴油高,但比其他植物油低,十六烷值也比其他植物油高,残留碳分比其他植物油低,且文冠果油的热值很高,因而与其他植物油相比,文冠果油还是一种很好的生物柴油原料;但文冠果油作为生物柴油原料油还有许多问题,如不饱和度较高、闪点太低等,这些都有待进一步研究解决。

参考文献:

[1] 高启明,侯江涛,李阳. 文冠果的栽培利用及开发前景

[J]. 中国林副特产. 2005,75(4):56-57.

- [2] 郑立文,宋福林,孙明远,等. 木本油料树种——文冠果[J]. 落叶果树,2006(2):12-13.
- [3] 王红斗. 文冠果的化学成分及综合利用研究进展[J]. 中国野生植物资源,1998(1):13-16.
- [4] 叶玉彩,李现生,陈鲜霞. 木本燃料油能源树木文冠果生态特性及栽培技术[J]. 河南林业科技,2005(2):55-56.
- [5] 高述民,马凯,杜希华,等. 文冠果研究进展[J]. 植物学通报,2002(3):296-301.
- [6] 程文明,李俊. 文冠果果壳中脂肪酸成分的研究[J]. 安徽医药,2002(6):5-6.
- [7] 李占林. 文冠果果壳的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2005(7):271-272.
- [8] 李军. 文冠果油中脂肪酸成分的色-谱法鉴定[J]. 植物资源与环境,1993(2):28-32.
- [9] 朱丹,胡群,李霞冰. 文冠果化学成分预试与综合利用的研究[J]. 国土与自然资源研究,1997(1):69-71.
- [10] 于文景,于平. 油脂制取加工技术、工艺流程、质量检测与生产管理、包装储藏实务全[M]. 北京:金版电子出版公司,2000:1 308-1 373,1 412-1 463.
- [11] 余珠花. 气相色谱法中油脂脂肪酸衍生化方法及其选择[J]. 粮食加工,2004(6):64-66.
- [12] 何东平. 浓香花生油制取技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2004:4.
- [13] 刘亚伟. 玉米淀粉生产及转化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:20-21.
- [14] 王启现. 中国花生生产与供求分析[J]. AO 农业展望,2005(3):16-21.
- [15] 王汉中. 中国油料产业发展的现状、问题与对策[J]. 中国油料作物学报,2005,27(4):100-105.
- [16] 李昌珠,蒋丽娟,程树祺. 生物柴油-绿色能源[M]. 北京:化学工业出版社,2005:45-50.
- [17] MONIA ENNOURI, HAMADI FETOUI, EVELYNE BOURRET, et al. Evaluation of some biological parameters of *Opuntia ficus indica*. 1. Influence of a seed oil supplemented diet on rats[J]. Bioresource Technology,2006,97(12):1 382-1 386.
- [18] SALMA CHEIKH-ROUHO, SOUHAIL BESBES, NIGELLA SATIVA L. et al. Chemical composition and physico-chemical characteristics of lipid fraction[J]. Food Chemistry, 2006,101(2):673-681.

责任编辑:汤振金