

低温预榨-亚临界正丁烷提取光皮楸木油的理化性质及表征

吴经芝^{1,2}, 吴红枚¹, 肖静晶^{1,2,3,4}, 李昌珠^{2,3,4}, 肖志红^{2,3,4}

(1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 湖南省林业科学院 省部共建木本油料资源利用国家重点实验室, 长沙 410004; 3. 油脂分子构效湖南省重点实验室, 长沙 410004; 4. 南方木本油料利用科学国家林草局重点实验室, 长沙 410004)

摘要:为获得高品质的光皮楸木油以作为生物柴油原料, 采用低温预榨-亚临界正丁烷提取光皮楸木油, 测定油脂提取率及光皮楸木油理化性质和脂肪酸组成, 并利用热重分析仪、流变仪、傅里叶红外光谱仪分别对光皮楸木油的热稳定性、流变特性和官能团进行表征。结果表明: 采用低温预榨-亚临界正丁烷提取光皮楸木油的油脂提取率为 98.54%; 光皮楸木油的酸值(KOH)为 1.50 mg/g, 碘值(I)为 100.24 g/100 g, 皂化值(KOH)为 189.71 mg/g, 折光指数为 1.472 9; 光皮楸木油的脂肪酸组分主要为亚油酸(38.70%)、棕榈酸(34.80%)和油酸(22.10%), 不饱和脂肪酸的相对含量为 64.73%; 流变学分析结果表明光皮楸木油为非牛顿流体; 热分析表明光皮楸木油具有一定的热稳定性; 红外光谱分析表明光皮楸木油中富含不饱和脂肪酸, 是制备生物柴油的优良原料。综上, 采用低温预榨-亚临界正丁烷提取光皮楸木油, 油脂提取率高, 所提取的光皮楸木油热稳定性好、酸值低, 可为生物柴油的制备提供优质原料。

关键词:低温预榨; 亚临界萃取; 正丁烷; 光皮楸木油; 热稳定性; 生物柴油

中图分类号: TS225.1; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)08-0014-05

Physicochemical properties and characterization of *Cornus wilsoniana* fruit oil prepared by low temperature pre-pressing-subcritical *n*-butane extraction

WU Jingzhi^{1,2}, WU Hongmei¹, XIAO Jingjing^{1,2,3,4},
LI Changzhu^{2,3,4}, XIAO Zhihong^{2,3,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 2. State Key Laboratory of Utilization of Woody Oil Resource, Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China; 3. Hunan Provincial Key Laboratory of Oils & Fats Molecular Structure and Function, Changsha 410004, China; 4. Key Laboratory of National Forestry and Grassland Administration on Utilization Science for Southern Woody Oil Resources, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to obtain high quality *Cornus wilsoniana* fruit oil as a biodiesel raw material, low-

收稿日期: 2022-05-04; 修回日期: 2023-04-23

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB1504001); 长沙市创新平台与人才计划(kh2101007); 湖南省林业科技创新计划项目(XLK202101-1)

作者简介: 吴经芝(1997), 女, 硕士研究生, 研究方向为植物油料开发利用(E-mail)939117660@qq.com。

通信作者: 吴红枚, 副教授(E-mail)wuhongmei2016@163.com; 肖志红, 研究员(E-mail)xiaozhihong@hnlky.cn。

temperature pre-pressing-subcritical *n*-butane extraction method was used to extract *Cornus wilsoniana* fruit oil. The extraction rate, physicochemical properties and fatty acid composition of *Cornus wilsoniana* fruit oil were measured. In addition, the thermal stability, rheological properties, and functional groups of *Cornus wilsoniana* fruit oil were characterized

using a thermogravimetric analyzer, rheometer, and Fourier infrared spectroscopy. The results showed that the extraction rate of *Cornus wilsoniana* fruit oil using low-temperature pre-pressing-subcritical *n*-butane extraction was 98.54%. The acid value, iodine value, saponification value, and refractive index of *Cornus wilsoniana* fruit oil were 1.50 mgKOH/g, 100.24 gI/100 g, 189.71 mgKOH/g and 1.4729, respectively. The main fatty acid components of *Cornus wilsoniana* fruit oil were linoleic acid (38.70%), palmitic acid (34.80%) and oleic acid (22.10%), and the relative content of unsaturated fatty acid was 64.73%. Rheological analysis showed that the *Cornus wilsoniana* fruit oil was a non-Newtonian fluid. The thermal analysis showed that the *Cornus wilsoniana* fruit oil had a certain degree of thermal stability. Infrared spectrum analysis showed that the *Cornus wilsoniana* fruit oil was rich in unsaturated fatty acid, which was an excellent raw material for biodiesel production. In conclusion, the low-temperature pre-pressing-subcritical *n*-butane extraction for the *Cornus wilsoniana* fruit oil has high oil extraction rate, and the oil extracted has good thermal stability, low acid value, and can be used as excellent raw materials for the preparation of biodiesel.

Key words: low-temperature pre-pressing; subcritical extraction; *n*-butane; *Cornus wilsoniana* fruit oil; thermal stability; biodiesel

光皮柞木(*Cornus wilsoniana*)是一种主要分布于黄河以南石灰岩山区的木本油料树种,具有适应性强、生长快和寿命较长等特点。光皮柞木干果含油率为33%~36%^[1],光皮柞木油品质好、气味清香、产量高^[2],并且富含不饱和脂肪酸(76.02%~82.43%)^[1,3],其因含有的脂肪酸碳原子数主要为C16~C18,与传统石化油的碳链长度基本相同,而成为理想的生物柴油原料油^[4]。生物柴油是动植物油或废弃油经过高温裂解、酯交换或酯化等方法得到的低碳烃类化合物或长链脂肪酸单烷基酯,具有可生物降解、可再生、清洁环保、储存和运输安全性高等特点^[5],同时,发展生物柴油还可降低我国对国外燃料的进口量^[6]。李昌珠等^[7]以光皮柞木油为原料制备的生物柴油符合国家标准,且该生物柴油的物化性质与0#柴油相似,可作为一种替代性燃料。因此,以光皮柞木油为原料油制备生物柴油有望助力碳达峰和碳中和的愿景,对调整能源结构、保障能源安全具有重要意义。

油脂的提取因方法、条件和溶剂的不同,导致油脂得率、脂肪酸含量以及抗氧化物质含量有所差异^[8]。常见的植物油提取方法有溶剂萃取法和压榨法^[9]。其中:溶剂萃取法提取的油脂中含有微量溶剂,需要进一步分离,增加经济成本^[10];相比于高温压榨,低温压榨在很大程度上可防止不饱和脂肪酸的变质和微量营养成分的流失,但油脂提取率较低^[11]。亚临界技术是一种新型的萃取与分离技术,其萃取压力和萃取温度较低,具有油脂提取率较高、产物损伤较小、生物活性成分降解少、萃取时间较短

等优点。目前已有将亚临界萃取技术用于光皮柞木油的提取^[12],但是采用亚临界直接萃取消耗的溶剂较多,而提取方法的联合使用可有效提高油脂提取效率。肖志红等^[13]利用低温压榨-正丁醇浸提联合制备光皮柞木油,油脂提取率可达96.73%,粕残油率可以降低至0.93%。目前还没有关于低温压榨-亚临界萃取联合制备光皮柞木油的报道。

本文采用低温压榨-亚临界正丁烷提取光皮柞木油,测定该方法的油脂提取率及提取的光皮柞木油的理化性质和脂肪酸组成,利用热重分析仪、流变仪和傅里叶红外光谱仪分别对光皮柞木油的热稳定性、流变特性和官能团进行表征,以期获得高油脂提取率的光皮柞木油提供参考,并为生物柴油的制备提供优质原料。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

光皮柞木果实,于2021年11月采自湖南省林业科学院林场;正丁烷(食品级),河南濮阳红太阳材料有限公司。

1.1.2 仪器与设备

CA59G型冷榨机,德国Komet公司;CBE-XL型亚临界萃取设备,河南亚临界生物技术有限公司;GC-2010 Plus型气相色谱仪,日本岛津公司;WYA-2W型阿贝折射仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;Nicolet iS5型傅里叶红外光谱仪,美国Thermo Nicolet公司;STA 449F3型热重分析仪,德国Netzsch公司;MARS 60型流变仪,德国Haake公司。

1.2 实验方法

1.2.1 低温预榨—亚临界正丁烷提取光皮楝木油

选择新鲜、成熟的光皮楝木果实晒干后,在80℃的鼓风干燥箱中干燥12 h(含水量约为8%)后,将其装进冷榨机进料斗中进行低温预榨(螺旋杆转速50 r/min,压榨出口温度45℃),得到低温预榨光皮楝木油(CW-O)和低温预榨光皮楝木果实饼(CW-M)。将CW-M碾碎并装入绢布袋中,放入亚临界萃取设备的萃取罐中,加入正丁烷,在45℃下萃取3次,单次萃取时间为40 min。将含有亚临界正丁烷和光皮楝木油的混合物转移到蒸发罐中,减压蒸馏正丁烷,得到低温预榨—亚临界正丁烷光皮楝木油(CW-SO)。将CW-O和CW-SO混合得到光皮楝木油。

1.2.2 光皮楝木油提取率测定

光皮楝木果实的含油率参照GB/T 14488.1—2008测定,光皮楝木油的提取率(ω)按公式(1)计算。

$$\omega = \frac{m_{\text{CW-O}} + m_{\text{CW-SO}}}{\gamma_0 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_{\text{CW-O}}$ 为低温预榨光皮楝木油质量,g; $m_{\text{CW-SO}}$ 为低温预榨—亚临界正丁烷光皮楝木油质量,g; γ_0 为光皮楝木果实的含油率; m 为光皮楝木果实投放量,g。

1.2.3 光皮楝木油理化指标测定

皂化值参照GB/T 5534—2008测定;碘值参照GB/T 5532—2008测定;酸值参照GB 5009.229—2016测定;折光指数采用阿贝折射仪(25℃)测定。

1.2.4 光皮楝木油脂肪酸组成测定

参照GB 5009.168—2016采用气相色谱仪对光皮楝木油的脂肪酸组成进行检测,采用峰面积归一化法定量。

1.2.5 光皮楝木油的表征

1.2.5.1 流变特性分析

使用配备27 mm内径圆柱体的流变仪分析光皮楝木油的流变特性,使用流变软件3.21版(安东帕,奥地利格拉茨)收集流变数据。25℃下,在1~1 000 s⁻¹的剪切速率范围内绘制对数剪切速率与对数剪切应力的关系图。在5~85℃范围内,以2℃/min的加热速率和50 s⁻¹的剪切速率绘制黏度与温度的关系曲线。

1.2.5.2 热分析

使用热重分析仪在氮气氛围下,对铝坩埚中的光皮楝木油进行热分析。取15 mg光皮楝木油放入铝坩埚中,在50~650℃下以10℃/min的恒定加热

速率进行分析,获得热重(TG)、微商热重(DTG)曲线。

1.2.5.3 傅里叶红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱仪对光皮楝木油的特征官能团进行分析。光谱条件:采用ATR模式,光谱扫描范围500~4 000 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 光皮楝木油的提取率和理化性质

表1为光皮楝木油的提取率和理化性质。

表1 光皮楝木油的提取率和理化性质

项目	指标
果实含油率/%	21.17
油脂提取率/%	98.54
折光指数(25℃)	1.472 9
酸值(KOH)/(mg/g)	1.50
皂化值(KOH)/(mg/g)	189.71
碘值(I)(g/100 g)	100.24

由表1可知,低温预榨—亚临界正丁烷提取光皮楝木油的油脂提取率为98.54%,油脂提取率较高,说明采用低温预榨—亚临界正丁烷提取光皮楝木油是可行的。

折光指数可反映油脂结构及不饱和脂肪酸的含量,油脂的高折光指数表明脂肪酸的不饱和度高,且链长较长。本研究中,光皮楝木油的折光指数为1.472 9,低于申爱荣等^[14]制取的光皮楝木油的(1.678),但是与红辣椒籽油(1.471)^[15]、大豆油(1.477)^[16]和玉米油(1.473)^[17]的相当。碘值通常反映脂肪酸的不饱和度,碘值越高,油脂中含有的不饱和脂肪酸越多。本研究中,光皮楝木油的碘值(I)为100.24 g/100 g,高于亚临界萃取海桐籽油的(76.429 g/100 g)^[18]。

酸值可作为衡量油脂酸败的指标,本研究中,光皮楝木油的酸值(KOH)为1.50 mg/g,低于亚临界萃取(17.75 mg/g)、索氏抽提(18.03 mg/g)和双螺旋压榨(17.89 mg/g)制备的光皮楝木油的酸值(KOH)^[19],这可能与原料和加工工艺有关。皂化值是油脂中所有脂肪酸的平均相对分子质量(或链长)的度量,皂化值越低,油脂的相对分子质量越高。本研究中,光皮楝木油的皂化值(KOH)为189.71 mg/g,与Wen等^[20]利用正己烷萃取得到的光皮楝木籽油的皂化值(KOH)(188.90 mg/g)相差不大。

2.2 光皮楝木油的脂肪酸组成

表2为光皮楝木油的脂肪酸组成。

表2 光皮楝木油的脂肪酸组成 %

脂肪酸	相对含量	脂肪酸	相对含量
C16:0	34.80	C18:3	1.41
C16:1	2.52	SFA	35.15
C18:0	0.35	MUFA	24.62
C18:1	22.10	PUFA	40.11
C18:2	38.70	UFA	64.73

由表2可知,光皮楝木油的脂肪酸组成为亚油酸(C18:2,38.70%)、棕榈酸(C16:0,34.80%)、油酸(C18:1,22.10%)、棕榈油酸(C16:1,2.52%)、亚麻酸(C18:3,1.41%)和硬脂酸(C18:0,0.35%),其中饱和脂肪酸的相对含量为35.15%,不饱和脂肪酸的相对含量为64.73%。光皮楝木油中较高含量的不饱和脂肪酸有利于制备生物柴油催化裂解后的异

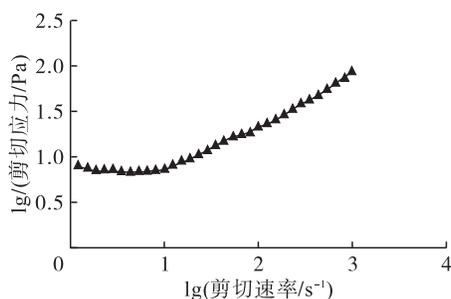


图1 光皮楝木油的流变学行为

由图1可知,剪切应力先随着剪切速率的增大而小范围减少,在剪切速率为 10 s^{-1} 之后非线性增大,说明光皮楝木油为非牛顿流体。由图1还可知,在 $5 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,黏度随温度升高而降低,这是因为温度的升高对油的凝结产生破坏,减少了油分子间相互作用,导致大量的分子运动,从而黏度下降。而且,光皮楝木油黏度的变化量随温度升高而减小,说明在较高温度下光皮楝木油的黏度受温度影响较小。

2.3.2 热分析

光皮楝木油的TG、DTG曲线如图2所示。

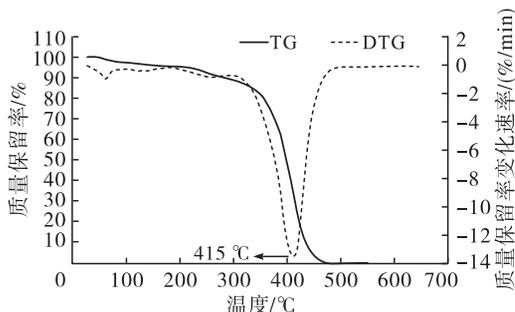


图2 光皮楝木油的TG、DTG曲线

由图2可知,230~450 $^\circ\text{C}$ 是光皮楝木油主要的失重温度范围,说明光皮楝木油在高温下具有一定的稳定性,可作为生物柴油的原料。

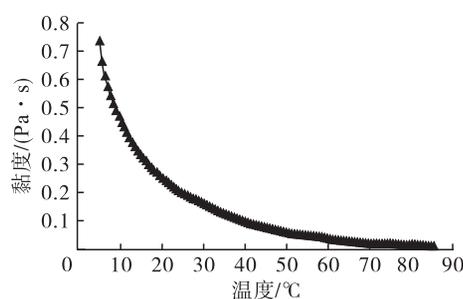
构化反应,且C16和C18脂肪酸总和占比很高,说明以光皮楝木油作为原料开发生物柴油具有一定的理论依据。

肖志红等^[13]采用低温压榨-正丁烷浸提联合制油工艺得到的光皮楝木油脂肪酸组成及含量为亚油酸39.15%、油酸29.83%、棕榈酸21.79%、亚麻酸2.59%和硬脂酸1.61%,与本实验提取的光皮楝木油的脂肪酸组成基本一致,但含量有所差异,可能是因为采用的萃取方法不同和样本的差异所致。

2.3 光皮楝木油的表征

2.3.1 流变特性

光皮楝木油在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的流变学行为如图1所示。



2.3.3 傅里叶红外光谱分析

图3为光皮楝木油的红外光谱图。

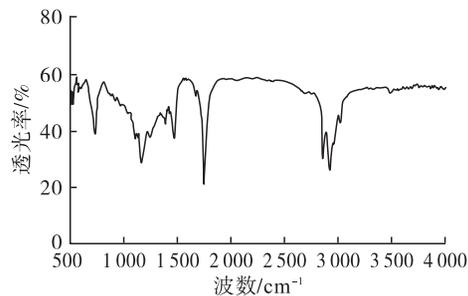


图3 光皮楝木油的红外光谱图

如图3所示:在 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处的强峰对应于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的C-H伸缩振动;在 1740 cm^{-1} 附近的强峰归因于酯基基团的C=O伸缩振动,这反映了光皮楝木油中的脂质总数^[21];在 1653 cm^{-1} 处的峰对应于不饱和脂肪酸的C=C伸缩振动; 1460 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 处的峰代表甲基和亚甲基变形模式的组合振动; $1150 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ 处的两个峰分别归因于C-C(=O)-O和O-C-C的组合不对称伸缩振动以及甘油三酯和胆固醇酯的C-O-C对称伸缩振动; 720 cm^{-1} 处的峰可能为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的C-H面外弯曲振动。综上,光皮楝木油富含不饱和脂肪酸,是制备生物柴油的优质原料。

3 结 论

采用低温预榨-亚临界正丁烷提取光皮楝木果实中的油脂,油脂提取率为 98.54%。光皮楝木油的酸值(KOH)为 1.50 mg/g,碘值(I)为 100.24 g/100 g,皂化值(KOH)为 189.71 mg/g,折光指数为 1.4729。光皮楝木油的脂肪酸组分主要为亚油酸(38.70%)、棕榈酸(34.80%)和油酸(22.10%),不饱和脂肪酸的相对含量为 64.73%。光皮楝木油为非牛顿流体,较高温度对其黏度影响较小,且其具有一定的热稳定性。综上,该方法得到的光皮楝木油热稳定性好、酸值低,可为生物柴油的制备提供优质原料。

参考文献:

- [1] LI C Z, MA J S, XIAO Z H, et al. Catalytic cracking of *Swida wilsoniana* oil for hydrocarbon biofuel over Cu-modified ZSM-5 zeolite[J]. Fuel, 2018, 218: 59-66.
- [2] FU J, ZHANG X W, LIU K, et al. Hypolipidemic activity in Sprague-Dawley rats and constituents of a novel natural vegetable oil from *Cornus wilsoniana* fruits[J]. J Food Sci, 2012, 77(8): 160-169.
- [3] LIU Q, LEI X H, CAO Z Y, et al. Protective effect of oil from *Cornus wilsoniana* fruits against carbon tetrachloride-induced hepatic fibrosis in mice[J/OL]. Food Nutr Res, 2020, 64: 4205 [2022-05-04]. <https://doi.org/10.29219/fnr.v64.4205>.
- [4] 张恬, 袁银南. 生物柴油的环境效益与社会经济效益[J]. 能源环境保护, 2005, 19(2): 16-19.
- [5] 王豪缘. 桃仁油的提取及制备生物柴油的试验研究[D]. 成都:四川农业大学, 2020.
- [6] 曲积钰. 亚临界/超临界非均相催化制备生物柴油实验研究及系统优化[D]. 西安:西安理工大学, 2021.
- [7] 李昌珠, 蒋丽娟, 李培旺, 等. 野生木本植物油:光皮楝油制取生物柴油的研究[J]. 生物加工过程, 2005, 3(1): 42-53.
- [8] MAŠA K H, DARIJA C, ŽELJKO K. Subcritical extraction of oil from black and white chia seeds with *n*-propane and comparison with conventional techniques[J]. J Supercrit Fluids, 2018, 140: 182-187.
- [9] SATRIANA S, SUPARDAN M D, ARPI N, et al. Development of methods used in the extraction of avocado oil[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2019, 121(1): 1-12.
- [10] DE SOUZA A R C, GUEDES A R, FOLADOR RODRIGUEZ J M, et al. Extraction of *Arctium lappa* leaves using supercritical CO₂ + ethanol: kinetics, chemical composition, and bioactivity assessments[J]. J Supercrit Fluids, 2018, 140: 137-146.
- [11] 任我行, 刘玉兰, 徐建国. 不同工艺制取亚麻籽油的品质差异分析[J]. 粮食与食品工业, 2017, 24(1): 3-7.
- [12] 张爱华, 赖鹏英, 何怡丹, 等. 亚临界丁烷制取光皮楝木油的研究[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(1): 100-104.
- [13] 肖志红, 刘汝宽, 李昌珠, 等. 光皮楝果实高效制油的低温压榨与正丁醇研磨浸提技术[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(12): 54-59.
- [14] 申爱荣, 陈艺, 肖志红, 等. 不同提油方法对光皮楝果实油品质的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(5): 5-8.
- [15] GU L B, PANG H L, LU K K, et al. Process optimization and characterization of fragrant oil from red pepper (*Capsicum annuum* L.) seed extracted by subcritical butane extraction[J]. J Sci Food Agric, 2017, 97(6): 1894-1903.
- [16] NEHDI I. Characteristics, chemical composition and utilisation of *Albizia julibrissin* seed oil[J]. Ind Crop Prod, 2011, 33(1): 30-34.
- [17] NEHDI I A, SBIHI H, TAN C P, et al. Characteristics, composition and thermal stability of *Acacia senegal* (L.) Willd. seed oil[J]. Ind Crop Prod, 2012, 36(1): 54-58.
- [18] 王晨雨, 杜蕾, 张光杰, 等. 亚临界丁烷萃取海桐籽油及其性质[J]. 食品工业, 2021, 42(10): 132-136.
- [19] 张爱华. 亚临界萃取光皮楝木油及富烃生物燃料的转化与机理[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2021.
- [20] WEN S S, SUN Y W, LI Y L, et al. Physicochemical characteristics and functional properties of seed oil from four different cultivars of *S. wilsoniana* [J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2021, 123(11): 2100020 [2022-05-04]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202100020>.
- [21] GU L B, ZHANG G J, DU L, et al. Comparative study on the extraction of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge (yellow horn) seed oil using subcritical *n*-butane, supercritical CO₂, and the Soxhlet method[J]. LWT - Food Sci Tech, 2019, 111: 548-554.