两步法制取文冠果油工艺的研究

于鹏
（黑龙江省粮食职业学院，黑龙江哈尔滨 150080）

摘要：本研究采用两步法制取文冠果籽油，第一步在较低的温度下利用液压榨油机粗提文冠果油，测得压榨后饼中残油为15.23%。第二步用乙醚对压榨饼进行溶剂浸出制油，当溶剂倍数 5 倍，提取时间 6 h，提取次数 4 次时，测得饼粕残油为 1.34%。最后利用气相色谱分析了文冠果油的脂肪酸组成及含量，其中含有油酸、亚油酸，不饱和脂肪酸含量占 92.12%。

关键词：文冠果籽；压榨油；气相色谱；脂肪酸
文章篇号：1673-9078(2012)6-647-650

A Two-step Method for the Extraction of Oil from *Xanthoceras Sorbifolia* Bunge Seed

YU Peng
(Heilongjiang Grain Vocational College, Harbin 150080, China)

Abstract: In this study, *Xanthoceras sorbifolia* seed oil was extracted by a two-step method . At the first step, *Xanthoceras sorbifolia* was roughly extracted at low temperature by oil press, and the bottom oil in the seed cake was 15.23%. At the second step, the seed cake was soaked in diethyl ether under the following conditions: solvent-material ratio of 5:1, extracting time of 6h, and extracting times of 4, under which the bottom oil was 1.34%. The contents of fatty acids in the final extracts were analysed by gas chromatograph. Results showed that the extracted oil contained oleic acid and linoleic acid and the total content of unsaturated fatty acid reached 92.12%.

Key words: *Xanthoceras sorbifolia* bunge seed; cold pressed oil; GC; fatty acid

文冠果(*Xanthoceras sorbifolia*)又名文冠花、文登阁、崖木瓜、温旦革子、文官果、文光花、僧灯毛道，为无患子科文冠果属的落叶小乔木或灌木[1]，1 属 1 种，是我国特有的木本油料植物。文冠果原生在我国的北方，结实早、出油率高[2]。除具有耐干旱瘠薄，适生区域大、繁殖较易特性外，也是优质的食用油料植物[3]。以文冠果油作为生产生物柴油的原料油有着广阔的发展前景是国家有关部门列为制造生物柴油的八大树种之一，有“北方油茶”之称[4]。

文冠果种子可食用，也可榨油。文冠果油呈橙黄色，颜色亮丽、味道甘美、香气浓烈、营养丰富，可食用，还可以作为高级润滑油、增塑剂、油漆和肥皂等工业用油。文冠果果粕中蛋白质含量高达 40%左右，且含有 18 种氨基酸，是制造精饲料的优良原料。文冠果油还可以作为化妆。钻行业的一种高级按摩油[5]；叶子经加工可代茶作饮料，木材坚硬，纹理美观大方，可制家具。果壳是一种中药。花是很好的蜜源[6]。它既是高档食用油又可提取生物柴油，在东北分布较为广泛，是很好的生物质能源材料。文冠果的主要经济产品为油脂，其种仁含油量高达 52%~66%，是制造生物柴油的重要原料[7]，具有可持续再生能力。目前，在匮乏的可再生能源中，文冠果油作为生物柴油在化学分子构成、能源利用形态上均与化石能源非常相似，对常规能源有最大替代能力[8]。

利用液压榨油机取油虽然工艺简单、油品质量好，但压榨周期长，且压榨后饼粕残油量高。浸出法取油的出油率较其他制油方法的出油率高，且油料粕蛋白含量高，但由于使用了有机溶剂，生产过程存在一定的危险性。因此本研究采用两步法制取文冠果籽油，即先在较低的温度下利用液压榨油机粗提文冠果油，再向压榨饼中加入溶剂进行浸出制油。

1 材料与方法

1.1 材料

挑选完整、饱满、无虫害的文冠果籽作为试验原料。

1.2 仪器

液压榨油机，北京益加益食品机械研究所，101A-3 型数显电热鼓风干燥箱，JA2003N 型电子天

收稿日期：2012-03-14
基金项目：黑龙江省科技厅科学技术研究项目（11551064）
作者简介：于鹏（1982-），男，讲师，在读硕士，主要从事粮油加工

平，KDF-2311 型康达多功能食品破碎机，HH-S21-4 型电热恒温水浴锅，美国 Agilent 公司 6890 型气相色谱仪等。

1.3 试验过程

两步法制备文冠果油工艺流程：

文冠果籽→清洗→烘干→整果破碎→仁壳分离→种仁粉碎→压榨→压榨油→存于冰箱备用

再加入乙醚进行浸出制油单因素试验，最后对文冠果油进行气相色谱分析，检测其脂肪酸组成及含量，进行常规理化指标测定。

1.4 试验方法

1.4.1 压榨法提取文冠果籽油

压榨工序参数：每次装料约 500 g，初始压力在 1 MPa 左右开始出油，温度为 50~65 ℃，缓慢升压，最终压力保持在 6 MPa，维持压力 6~8 h，得淡黄色文冠果油。

1.4.2 溶剂浸提法制油

向压榨后的残饼中加入有机溶剂，分别以提取时间、溶剂倍数、提取次数为因素，研究两步法制取文冠果油的最佳工艺条件。

1.4.3 文冠果籽油的甲酯化[9]

称油样 4 g 于烧瓶中，加甲醇 40 mL，加 0.5 mL，1 mol/L 氢氧化钾甲醇溶液及沸石，在水浴上回流 15 min，冷却后将烧瓶中的溶液移入分液漏斗，用 20 mL 石油醚冲洗烧瓶并将溶液并入分液漏斗，加入 40 mL 蒸馏水，摇动分层，取出石油醚相，将水相再次用 20 mL 石油醚萃取，合并石油醚相。然后再用蒸馏水洗涤石油醚相（20 mL×2），将石油醚相用无水硫酸钠干燥后在旋转蒸发器上除尽石油醚即得甲酯化产品，作为气相色谱分析试样。

1.4.4 GC 分析脂肪酸组成及含量[10~11]

气相色谱分析条件：FID 检测器，石英毛细管柱(Φ 0.32 mm×30 m)，高纯氮气的流速 0.9 mL/min；程序升温：以 150 ℃开始，保持 0.5 min，以 25 ℃/min 升至 190 ℃，保持 1 min，以 4 ℃/min 升至 225 ℃，保持 1 min，以 2 ℃/min 升至 240 ℃。汽化室温度 250 ℃，检测室温度 260 ℃。

1.4.5 文冠果籽油理化指标的测定

酸价测定：GB 5530-85；碘价测定：GB/T 5532-1995；皂化值测定：GB/T 5534-1995；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；相对密度测定：GB 5526-85。

1.4.6 文冠果籽油出油率、溶剂回收率的测定

出油率(%)=(制取的油脂质量/文冠果籽仁中油脂质量)×100%

2 结果与分析

2.1 压榨温度对文冠果出油率的影响

温度是影响冷榨法制油的关键因素。适当的高温有利于保持榨料必要的可塑性和油脂黏度，有利于榨料中解脂酶、脂肪氧化酶、尿素酶的破坏和抑制，有利于饼粕的安全储存和利用。然而压榨时的高温也产生副作用，如水分的急剧蒸发破坏榨料在压榨中的正常塑性，油饼色泽加深甚至焦化，同时产生有害物质，又因为该方法为冷榨法，所以研究选取榨膛温度的范围为(50~68) ℃。

选取反应条件为：压榨压力控制 1 MPa，压榨温度分别为：50 ℃、55 ℃、60 ℃、65 ℃进行榨油，研究压榨温度对文冠果出油率的影响，结果见表 1。

表 1 温度对文冠果出油率的影响

Table 1 The effect of temperature on the extraction yield of oil from *Xanthoceras sorbifolia*

温度/℃	50	55	60	65
出油率/%	31.7±0.1	37.2±0.2	38.9±0.1	39.2±0.2

从表 1 看出随着温度的升高，出油率也逐渐增加，这是因为温度较高时，分子的无秩序热运动得到加强，从而提高了扩散速度，出油率随即升高。但考虑到文冠果油不饱和脂肪酸含量较高，温度过高会降低其不饱和度，从而对文冠果油的营养成分产生破坏，因此温度为 55 ℃较好。

2.2 溶剂浸出法制油对文冠果出油率的影响

2.2.1 溶剂的选择

植物油料浸出方法所使用的溶剂作为一种工业助剂存在整个油脂浸出工艺之中，所采用的溶剂的成分和性质对油脂浸出工艺的生产指标和产品质量产生不同成程度的影响，因此本试验分别使用乙醚、石油醚、正己烷在其微沸的状态下，提取 10 h 进行试验，考察出油率和溶剂回收率的结果见图 1。

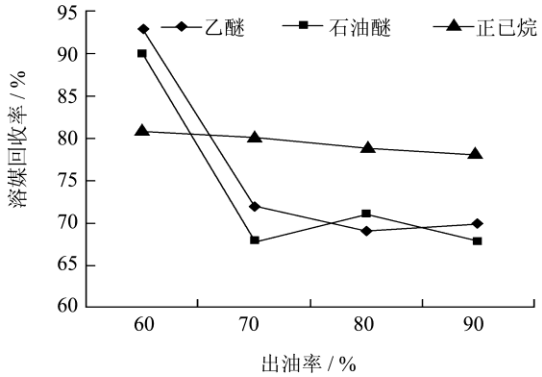


图 1 溶剂的选择和出油率

Fig.1 Effect of solvents on the extraction yield of oil from *Xanthoceras sorbifolia*

从图 1 可以看出，三种溶剂中乙醚的出油率最高，并且溶剂回收率也相对其他两种溶剂高，从而选择乙醚作为提取文冠果油的溶剂。

2.2.2 不同提取时间对出油率的影响

油料的浸出深度与浸出的时间有着密切的关系，在相同油料内外部情况下，浸出时间是决定浸出效果的关键因素。选取反应条件：在溶剂倍数 5 倍，提取次数 4 次的条件下，考查不同提取时间对文冠果下脚料出油率的影响，其结果见表 2。

表 2 提取时间对出油率的影响

Table 2 Effect of extraction time on the extraction yield of oil from *Xanthoceras sorbifoli*

提取时间/h	2	4	6	8	10
出油率/%	48.7±0.2	79.1±0.1	91.1±0.3	90.5±0.1	89.8±0.1

从表 2 可以看出，随着提取时间的增加，出油率不断提高，到 6 h 时出油率达到最高，以后随着提取时间的增加出油率反而减少，这可能是由于在较高温度下提取时间过长导致甘三酯的分解，从而影响出油率。所以，选择提取时间为 6 h。

2.2.3 不同溶剂倍数对出油率的影响

在提取时间 6 h，提取次数 4 次的条件下，考查不同溶剂倍数对文冠果下脚料出油率的影响，其结果见表 3。

表 3 溶剂倍数对出油率的影响

Table 3 The effect of solvent ratio on the extraction yield of oil from *Xanthoceras sorbifolia*

溶剂倍数	2	3	4	5	6
出油率/%	65.8±0.1	80.1±0.2	86.6±0.1	91.2±0.2	91.7±0.1

从表 3 可以看出，随着溶剂倍数的增加，文冠果油的出油率不断提高。这是由于在溶剂中文冠果油有一定的的溶解度，溶剂倍数越大，相对溶解在溶剂中的果油就越多；溶剂倍数在 4~6 倍之间，出油率的提高并不是很明显，这是由于已经达到文冠果下脚料的出油极限，再增加溶剂倍数对出油率的影响并不大，而且造成溶剂的浪费。所以，提取溶剂倍数选择 5 倍。

2.2.4 不同提取次数对出油率的影响

在提取时间 6 h，溶剂倍数 5 倍的条件下，考查不同提取次数对文冠果下脚料出油率的影响，其结果见表 4。

表 4 提取次数对出油率的影响

Table 4 The effect of extraction time on the extraction yield of oil from *Xanthoceras sorbifolia*

提取次数	1	2	3	4	5
出油率/%	80.3±0.1	86.1±0.2	90.3±0.3	91.4±0.1	91.6±0.1

从表 4 可以看出，随着提取次数的增加，文冠果油出油率不断升高，但是反复提取 4 次以后，出油率的增加并不是很明显，从节能的角度看，选择提取次数为 4 次。

2.3 文冠果油脂肪酸组成及含量

文冠果的气相色谱如图 2 所示，脂肪酸组成及含量见表 5。

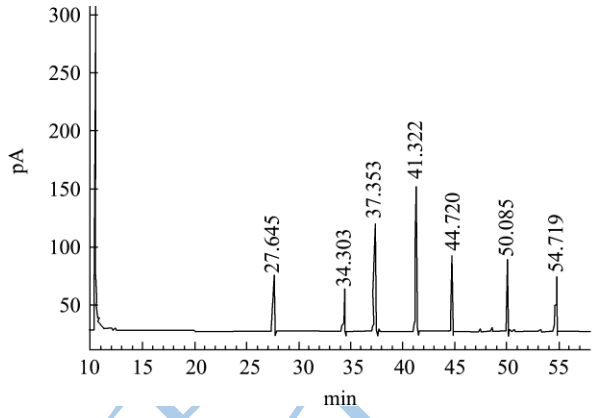


图 2 七种脂肪酸甲酯标准色谱图

Fig2. GC chromatogram of seven fatty acid methyl ester

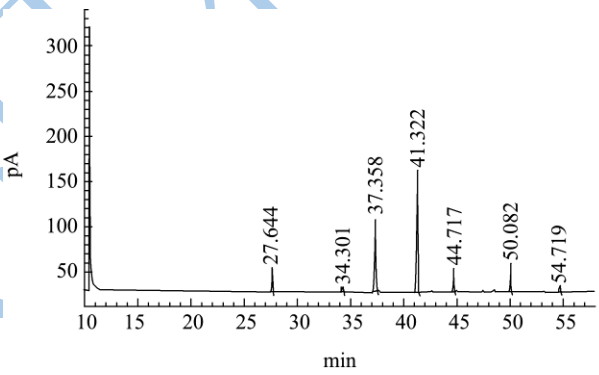


图 3 文冠果油脂肪酸气相色谱图

Fig.2 GC chromatogram of fatty acid in *Xanthoceras sorbifolia* oil

表 5 文冠果油脂肪酸组成及含量

Table 5 The composition and contents of fatty acids in *Xanthoceras sorbifolia* oil

序号	保留时间/min	化合物	样品含量/%	分子量
1	27.644	棕榈酸	5.89	256
2	34.301	硬脂酸	1.98	284
3	37.358	油酸	32.57	282
4	41.322	亚油酸	44.51	280
5	44.717	花生一烯酸	6.57	298
6	50.082	芥酸	6.81	338
7	54.719	神经酸	1.66	366

从图 2 及表 5 可知，文冠果油中主要含 7 种脂肪酸，其中含量最高的是亚油酸（44.51%），其次分别为油酸（32.57%）、芥酸（6.81%）、花生一烯酸（6.57%）、棕榈酸（5.59%）、硬脂酸（1.98%）、神经酸（1.66%）。

其中不饱和脂肪酸（亚油酸、油酸、芥酸、花生一烯酸、神经酸）占总脂肪酸含量的 92.12%，由此可见文冠果油中不饱和脂肪酸含量很高。

2.4 文冠果油常规理化指标

文冠果油常规理化指标如表 6 所示。

表 6 文冠果油理化特性

Table 6 Physical and chemical characteristics of *Xanthoceras sorbifolia* oil

项目	水分及挥发物含量%	折光率 (20℃)	相对密度 /d^{20}	碘价/ (10^{-2} g/g)	酸价/ (mg KOH/g)	皂化值/ (mg KOH/g)
指标	4.75±0.03	1.4689	0.9257	119.24	0.736	165.34

由表 6 可知，文冠果油的折光率、相对密度、酸价均较其他植物油略低，但碘价相对较高，说明文冠果油中不饱和脂肪酸含量高，即不饱和度高，而游离脂肪酸含量较少。

3 结论

3.1 首先在较低的温度下利用压榨法粗提文冠果油，测得压榨后饼中残油为 15.23%，再用乙醚对压榨饼进行溶剂浸出制油，当溶剂倍数 5 倍，提取时间 6 h，提取次数 4 次时，测得饼粕残油为 1.34%。

3.2 两步法制取文冠果油较冷榨法具有更明显的优势。首先，它比冷榨法制取的文冠果饼粕残油量低，若将冷榨改为热榨虽然残油量降低了，但过高的温度会破坏不饱和脂肪酸，从而对油的营养成分产生影响。其次，压榨后浸出比单纯的溶剂浸出出油率更高。

3.3 采用气相色谱分析出文冠果油含有亚油酸（44.51%）、油酸（32.57%）等七种脂肪酸，且其中不饱和脂肪酸含量高达 92.12%，堪称不饱和脂肪酸含量之最。

参考文献

[1] 高述民,马凯,杜希华,等.文冠果研究进展[J].植物学通报,2002,19(3):296-301

[2] 马启慧.能源树种文冠果的研究现状与发展前景[J].北方园艺,2007,8:77-78

[3] 李军,李霞冰,姚家彪.文冠果油中脂肪酸成分的色一质谱法鉴定[J].植物资源与环境,1993,2(2):28-32

[4] 牟洪香,侯新村,刘巧哲.不同地区文冠果种仁油脂肪酸组分及含量的变化规律[J].林业科学研究,2007,20(2):193-197

[5] 孙俊.文冠果油的提取及其生物柴油制备工艺研究[D].陕西师范大学,2008

[6] 郑立文.木本油料树种一文冠果[J].落叶果树, 2002,2:12-13

[7] 王同月.生物质能源树种-文冠果[J].河北林业,2008,2:3-4

[8] 付宝春,段锦兰,白志华.山西发展文冠果的优势、现状及前景[J].山西农业科学,2008,36(11):23-25

[9] GB/T 17376-1998 动植物油脂脂肪酸甲酯制备[S].北京:中国标准出版社,1998

[10] 吴平.SN/T 1443.1-2004 标准与 ISO22000:2005 标准的比较[J].现代食品科技.,2008,24(6):578-582

[11] 杜淑霞,黎伟平.HACCP 体系在乳制品生产中的建立与实施[J].现代食品科技,2008,6:583-587