

# 三种植物油及其生物柴油中脂肪酸组成的比较研究

陈鹏<sup>1</sup>, 蒋卫东<sup>1</sup>, 刘颖颖<sup>2</sup>, 颜钊<sup>1</sup>, 陈放<sup>1</sup>

(1. 四川大学 生命科学学院 生物资源与生态环境教育部重点实验室, 成都 610064; 2. 四川大学 化工学院 四川省多相流传质与化学反应工程重点实验室, 成都 610065)

**摘要:** 生物柴油油料植物的选择是多样化的。通过对麻疯树, 青刺果及乌桕三种产于西南的油料植物油分的理化性质及它们的生物柴油进行 GC/MS 分析, 以麻疯树油为参照油分, 对比青刺果油和乌桕油, 找出适合作生物柴油油料植物油分的特点, 为生物柴油油料植物的选择提供了依据。

**关键词:** 麻疯树油; 青刺果油; 乌桕油; 脂肪酸; 生物柴油; GC/MS

**中图分类号:** Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2007)03-0448-05

## Main physical chemistry characteristics and fatty acid composition of three plant oils and their bio-diesel fuels

CHEN Peng<sup>1</sup>, JIANG Wei-Dong<sup>1</sup>, LIU Ying-Ying<sup>2</sup>,  
YAN Fang<sup>1</sup>, CHEN Fang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Bio-Resources and Eco-Environment, Ministry of Education, College of Life Sciences, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Laboratory of Multi-Phase Mass Transfer and Chemical Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The main physical chemistry characteristics and the fatty acid composition in their bio-diesel of the seed oil of *Jatropha curcas*, seed oil of *Sapium sebiferum*, seed oil of *Prinsepia utilis* were analyzed by using GC/MS, in order to find out characteristics of potential plant oils that are suitable for further production of bio-diesel based on seed oil of *J. curcas*.

**Key words:** seed oil of *Jatropha curcas*; seed oil of *Prinsepia utilis*; seed oil of *Sapium sebiferum*; fatty acid; bio-diesel; GC/MS

在石化燃料日益短缺的今天, 作为石化柴油的补充甚至替代品——生物柴油, 便尤为重要。生物柴油具有较高的能量密度, 其 CN 值(十六烷值, 柴油燃烧性的重要指标之一, 适宜的 CN 值可以保证柴油均匀燃烧, 热功率高, 耗油量低, 发动机工作平稳)高于石化柴油, 且可显著降低 HC(碳氢化合物含量)、CO(一氧化碳的含量)和 PM(颗粒物)等有害物的排放。此外, 生物柴油的闪点(油品在规定条

件下加热到它的蒸气与火焰接触发生闪火时的最低温度)高于一般石化柴油的 50 °C, 便于运输和储藏(梅德清等, 2004)。现阶段麻疯树油已被德国、印度等国广泛用于生物柴油的生产之中(陈元雄等, 2006), 以麻疯树油作为参照油料, 乌桕油用于生物柴油的制备也有所报道, 美国已将乌桕油用于生物柴油的生产(简晓春, 1993; 俞资生, 1991), 而青刺果油现主要应用于食用、保健及医疗(端木凡林等,

收稿日期: 2006-11-17 修回日期: 2007-03-13

基金项目: 国家科技攻关计划项目(2004BA411B01)[Supported by National Key Technologies Research and Development Program of China (2004BA411B01)]

作者简介: 陈鹏(1981-), 男, 广东肇庆市人, 硕士研究生, 主要研究方向为植物化学研究, (E-mail) bravecollin@tom.com.



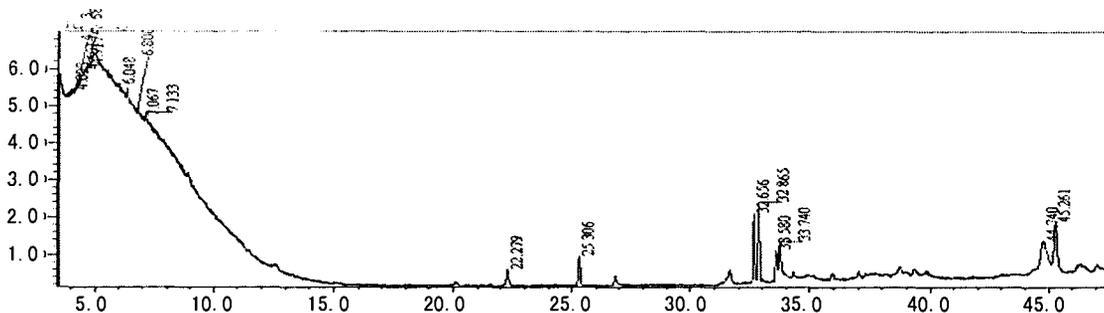


图2 青刺果油直接进样色谱图

Fig. 2 The GC chromatograms of seed oil from *Prinsepia utilis*

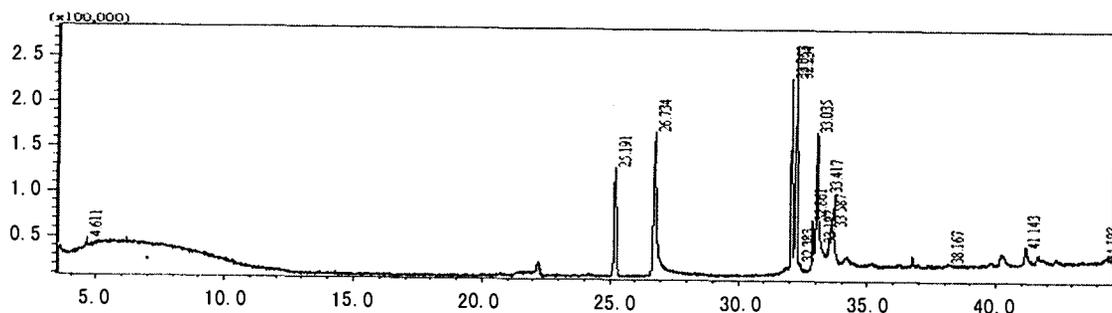


图3 乌柏油直接进样色谱图

Fig. 3 The GC chromatograms of seed oil from *Sapium sebiferum*

据库 NIST98 检索,并结合文献分析,结果如下:

除不容易准确测出的占绝多数的甘油三酯以外,从表 1、2、3 看出,麻疯树油的游离脂肪酸含量最大,为 32.98%,青刺果油是 8.44%,乌柏油是 19.68%。此外,分析油中含有少量含 N 和 S 元素(各组分含量小于 1%)、长链烷烃、长链烯烃甚至含苯环的高分子量物质。

表 2 麻疯树油原油中的主要成分(含量 1.00% 以上)

Table 2 Main components in raw oil of *Jatropha curcas*

峰号 No.	保留时间 R. time (min)	化合物 Compound	相似度 Similarity	分子式 Molecular formula	含量(%) Relative content
3	22.267	苯甲酸-2-苯乙酯	91	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1.33
5	26.851	软脂酸	91	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	4.64
7	32.651	十八碳二烯酸甲酯(2,2)	96	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	11.28
8	32.863	十八碳单烯酸甲酯	95	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	22.95
10	33.632	十八碳二烯酸甲酯	92	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	12.63
11	33.700	油酸	96	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	23.11
13	34.328	花生酸	85	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	5.23
14	34.433	4-羟基九碳 2-三烯酸	45	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	1.01

1.3.4 脂肪酸组分的测定 样品甲酯化:取 10 μL 的样品加入 300 μL 正己烷,700 μL 1 mol/L 酸化的甲

醇,85 °C 水浴 2 h,然后拿出迅速放入 -20 °C 中冷却 20 min,然后加入 375 μL 0.9% KCl 充分振荡,将上层正己烷真空抽干,加入 100 μL 正己烷,待进样。

取三种油样甲酯化后样品各 0.6 μL 在下列 GC/MS 条件下进样:气相色谱条件:色谱柱:Rtx-5 Sil MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:130~180 °C,10 °C/min,180 °C 持续 20 min;180~220 °C,5 °C/min,220 °C 持续 2 min;220~250 °C,30 °C/min,250 °C 持续 5 min;载气:He;柱流量:1.33 mL/min;进样口温度:270 °C;进样量:0.6 μL;分流比:30:1。质谱条件:电离源:EI;电子能量:70eV;柱温:100 °C;离子源温度:200 °C;界面温度:250 °C。

将甲酯化后的三种样品进样测定,经气相色谱处理机用面积归一化法测定了各组分的百分含量,并用气质联用的总离子流色谱检测,所得的质谱图经计算机质谱图数据库 NIST98 检索,并结合文献进行分析。

麻疯树油中一共出现 15 个峰。作为参照物油料的麻疯树油,四种甲酯化产物占主要成分:十六烷酸甲酯(15.13%),十八碳二烯酸甲酯(8-,11-)(41.20%),十八碳单烯酸甲酯(9-Z 式)(35.18%);十八烷酸甲酯(5.85%)(图 4,表 5)。

表 3 青刺果油原油中的主要成分(含量 1.00%以上)  
Table 3 Main component in raw oil of *Prinsepia utilis*

峰号 No.	保留时间 R. time (min)	化合物 Compound	相似度 Simi- larity	分子式 Molecular formula	含量(%) Relative content
1	4.033	3-[(1S, 2S)-2-(2-羟乙基)-1, 3, 3-三甲基色氨酸], 戊烷-1, 4-二醇	56	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	1.20
2	4.283	2-甲基-5-氧, 环戊烷羧酸乙酯	53	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	1.58
3	4.501	韦得醇羟基醚	59	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	1.45
4	4.668	乙酸 Tetrahydroionyl	61	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2.56
6	6.048	1, 8-二甲基-8, 9 环氧-4-异丙基	64	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	2.19
9	7.133	2, 4-双烯癸醛	77	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.09
10	22.279	酢浆草酸, 2-苯乙基丙酯	90	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	4.39
11	25.306	软脂酸甲酯	96	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	8.88
12	32.656	9, 12-十八碳二烯酸(Z, Z)甲酯	96	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	15.46
13	32.866	十八碳单烯酸甲酯	96	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	17.26
14	33.580	环丙烷丁酸, 2-[[2-[[2-[(2-戊基环丙基)甲基]环丙基]甲基]环丙基]甲酯	85	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	8.79
15	33.740	油酸	91	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	8.44
16	44.740	二十四烷	89	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	7.30
17	45.262	角鲨烯	97	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	17.87

表 4 乌柏油原油中的主要成分(含量 1.00%以上)  
Table 4 Main component in raw oil of *Sapium sebiferum*

峰号 No.	保留时间 R. time (min)	化合物 Compound	相似度 Simi- larity	分子式 Molecular formula	含量(%) Relative content
2	25.191	软脂酸甲酯	96	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	13.14
3	26.734	软脂酸	93	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	19.68
4	32.053	9, 12-十八碳二烯酸(Z, Z)甲酯	95	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	15.68
5	32.234	9-十八碳单烯酸(Z)甲酯	95	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	21.43
7	32.861	硬脂酸甲酯	86	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	4.58
8	33.035	9-Z 十六烯醛	89	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	15.04
11	33.587	三十四烷	85	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	6.69
13	41.143	高良姜精黄烷酮	80	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	2.00

青刺果油中一共分析出 18 个峰。青刺果的脂肪酸组成及含量和麻疯树油很类似: 十六烷酸甲酯(16.49%), 十八碳二烯酸甲酯(8-, 11-)(34.49%), 十八碳单烯酸甲酯(9-Z 式)(40.23%), 十八烷酸甲酯(7.80%)(图 5, 表 5)。

乌柏油中一共分析出 20 个峰。与麻疯树油和青刺果油稍有不同, 五种甲酯化产物占了主要成分: 十六烷酸甲酯(39.21%), 十八碳二烯酸甲酯(8-, 11-)(13.67%), 十六碳三烯酸甲酯(7-, 10-, 13-)顺式(19.46%), 十八碳单烯酸甲酯(9-, Z)(23.85%),

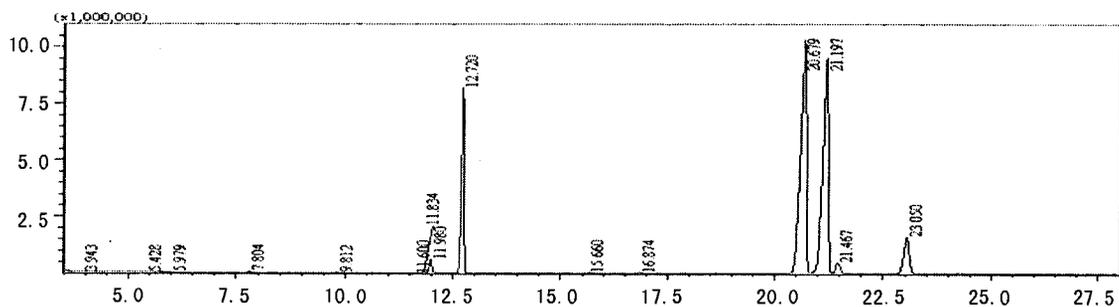


图 4 麻疯树油甲酯化后色谱图

Fig. 4 The GC chromatograms of seed oil after esterification from *Jatropha curcas*

十八烷酸甲酯(2.07%)(图 6, 表 5)。

由甲酯化后的分析结果看出, 青刺果油和麻疯树油的脂肪酸组成及含量基本相似, 乌柏油则稍有不同, 且存在三个双键的脂肪酸甲酯。

## 2 结论

从上述三种植物油及它们生物柴油的分析看出: (1)理想的生物柴油原料油应该有较小的酸值(较少的游离脂肪酸)、水分和杂质, 而过多的游离脂

肪酸及水分会对制备生物柴油(甲酯化)有较大的不利影响, 原料油的酸值应该小于 1 mg KOH/g-Oil, 所有的反应物质应该无水, 水分的存在则会使油脂和碱催化剂发生皂化反应, 生成的皂会导致成品柴油粘度的升高, 胶的形成和产物分离困难, 因此工业上要先将原料油进行预处理, 主要目的是除去游离脂肪酸(周慧等, 2006)。从表 1 可以看出青刺果油和乌柏油在水分及挥发物、杂质含量和酸值上都要优于作为参照油料的麻疯树油。

(2)理想的生物柴油中直链的且二十碳链以下

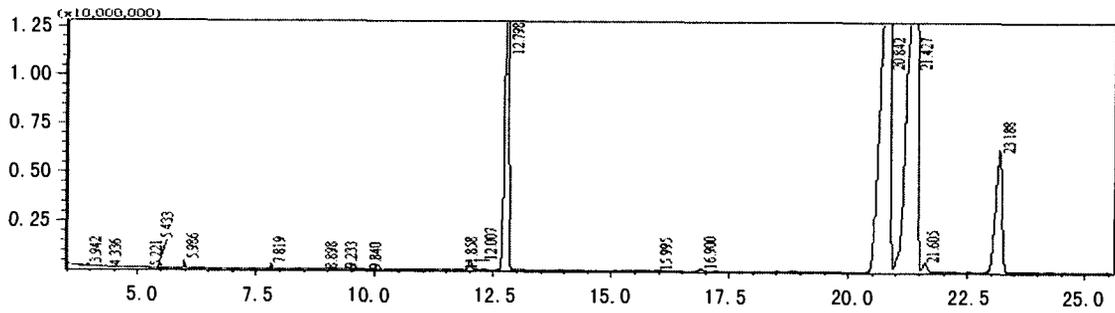


图 5 青刺果油甲酯化后色谱图

Fig. 5 The GC chromatograms of seed oil after esterification from *Prinsepia utilis*

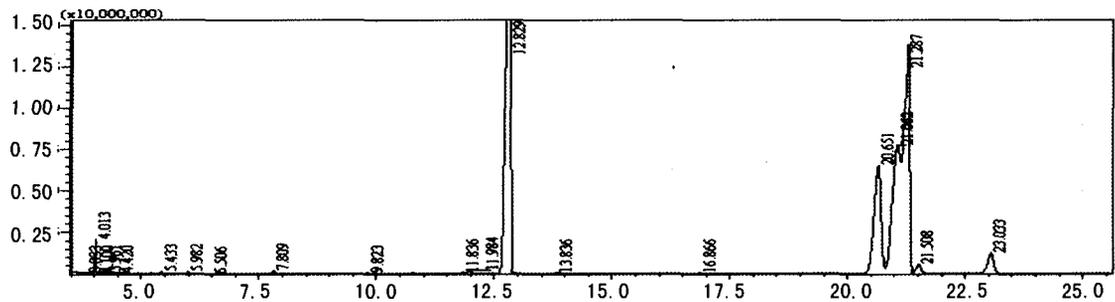


图 6 乌柏油甲酯化后色谱图

Fig. 6 The GC chromatograms of seed oil after esterification from *Sapium sebiferum*

表 5 麻疯树油、青刺果油和乌柏油甲酯化后脂肪酸组成的对比

Table 5 Comparison of fatty acid in the three plant oils after esterification

脂肪酸组成 Composition of fatty acid	相对含量(%) Relative content		
	麻疯树油 Seed oil of <i>Jatropha curcas</i>	青刺果油 Seed oil of <i>Prinsepia utilis</i>	乌柏油 Seed oil of <i>Sapium sebiferum</i>
十六烷酸甲酯 C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	15.13	16.49	16.49
十八碳单烯酸甲酯 C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	35.18	40.23	23.85
十八碳二烯酸甲酯 C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	41.20	34.49	13.67
十八烷酸甲酯 C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	5.85	7.80	2.07
十八碳三烯酸甲酯 C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	-	-	19.46

的脂肪酸占油分中脂肪酸组成的多数,从甲酯化后样品的色谱图中可以看到三种植物油中二十碳链以下的直链脂肪酸都占了多数,主要是十六碳和十八碳的脂肪酸,青刺果油和麻疯树油中二者总和甚至超过 95%。脂肪酸的碳链长短、不饱和键的多少直接影响生物柴油的闪点、十六烷值等性质,较多的不饱和脂肪酸容易被空气氧化,会给生物柴油稳定带来问题,乌柏油中三烯酸的存在会使它的生物柴油稳定性降低,而过多的饱和脂肪酸又会加大生物柴油的粘度。从脂肪酸组成来看,青刺果油和麻疯树

油要优于乌柏油。

理想的生物柴油原料油应含较少的含有 N、S 元素、长链烷烃、长链烯烃甚至苯环的复杂的高分子量物质。这些物质在生物柴油工业化制备过程不易除去,且会增加生物柴油的粘度和柴油机废气等有害物的排放。由于这些物质的相对含量很小,麻疯树油、青刺果油和乌柏油差别并不明显,但青刺果油和乌柏油中的这些物质种类要多于麻疯树油。

就以上分析看,青刺果油更适合做生物柴油的原料油,然而适合制备生物柴油的油料植物的选择是多样化的,理想的制备生物柴油的植物油除了要考虑到以上的因素,还要考虑油料植物的生长条件、周期、产量等因素。

参考文献:

邱燕,范明,单萍. 2006. 谷精草中挥发油的气质联用分析[J]. 福建中医药,37(1):46-47  
 俞资生. 1991. 柴油机燃用乌柏榨油的研究[J]. 中国公路学报,(1):43-51  
 简晓春. 1993. 柴油机燃用乌柏油及其甲脂的长期工作试验[J]. 小型内燃机,(2):36-38  
 Antolin G, Tinaut FV, Briceno Y, et al. 2002. Optimization of bio-diesel production by sunflower oil transesterification[J]. *Bioresource Technology*, 83(2):111-114

(下转第 419 页 Continue on page 419)

分的主要分布区类型, 在山桂花、西南桦纯林、山桂花与西南桦混交林、山地雨林和季风常绿阔叶林中分别占属组成的 8.79%、6.02%、8.62%、6.56% 和 10.87%。同时, 除中国特有在山桂花纯林内缺失外, 其余所有的类型均在人工林中得到良好的恢复。

## 5 结语与讨论

从普文林场分别培育 11 年的山桂花纯林及其与西南桦的混交林和 8 年的西南桦纯林同原生的山地雨林和季风常绿阔叶林比较结果, 种子植物科、属、种的多样性和区系成分的多样性均得到了良好的恢复。可初步推断利用乡土树种山桂花、西南桦培育人工林, 不但可为日益短缺的热带木材供给提供解决问题的途径, 同时也能兼顾环境与生物多样性保护的功能。因此, 可以认为山桂花、西南桦人工林在其热带适宜环境范围内是可望实现可持续经营与发展的。该研究结果也为热带应用乡土树种培育人工林提供了可持续经营的初步信息, 在热带退化地的恢复和改良中, 利用乡土树种培育人工林是可以实现地力和生物多样性恢复的双重目标。

山桂花与西南桦混交林中, 总的物种和区系的热带种类多样性均明显少于山桂花和西南桦纯林, 而从两种纯林的物种和区系成分的良好恢复结果分析, 如前所述, 影响混交林物种和区系恢复的关键因

素是造林密度。虽从林分结构分析, 幼林期, 强阳性的西南桦稀疏的林冠处于上层, 稍耐荫的山桂花相对密集的林冠处于下层是较为合理的配置, 但高密度的复层混交林, 其林下光照不足, 一些强阳性或半阳性的物种, 如木奶果 (*Baccaurea rami flora*)、榕属 (*Ficus*) 的部分种、降真香 (*Acronychia pedunculata*)、盆架树 (*Winchia calophylla*) 不易侵入生长, 造成林下物种少于其纯林的现象。然而, 混交林的物种和区系多样性与天然林比较, 即使在如此高密度造林条件下, 也得到了良好的恢复。因此, 可推断山桂花与西南桦的混交林是可行的, 也应在实践中积极推广。在实践中, 只要调整造林密度和混交配置应该是可以如同纯林一样实现物种多样性的恢复水平。

## 参考文献:

- 吴征镒, 路安民, 汤彦承, 等. 2003a. 中国被子植物科属综论 [M]. 北京: 科学出版社
- Wu ZY (吴征镒). 1991. The areal-types of Chinese genera of seed plants (中国种子植物属的分布区类型) [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 增刊 IV: 1-139
- Wu ZY (吴征镒), Zhou ZK (周浙昆), Li DZ (李德铎), et al. 2003b. The area-types of the world families of seed plants (世界种子植物科的分布区类型系统) [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 25(3): 245-257
- Zhu H (朱华), Li YH (李延辉), Xu ZF (许再富), et al. 2001. Characteristics and affinity of the flora of Xishuangbanna, SW China (西双版纳植物区系的特点与亲缘) [J]. *Guihaia* (广西植物), 21(2): 127-136

(上接第 452 页 Continue from page 452)

- Chen YX (陈元雄), Mao ZQ (毛宗强), Wu ZB (吴宗斌), et al. 2006. Comprehensive exploitation and utilization of *Jatropha* oil plants (麻疯果油料的综合开发利用) [J]. *China Oils and Fats* (中国油脂), 31(3): 63-65
- Duanmu FL (端木凡林), Wang HM (王红梅), Chang HP (常焕平), et al. 2001. Low-temperature extracting and nutrition price of crude *Prinsepia utilis* rogle oil (天然青刺果油的低温萃取及其营养价值) [J]. *Grain Processing* (西部粮油科技), (6): 30-31
- Gerhard Knothe. 1999. Bio-diesel the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels [J]. *J America Oil Chemical Society*, 72(9): 1149-1193
- Mei DQ (梅德清), Yuan YN (袁银南), Wang Z (王忠). 2004. Study of fuel properties of bio-diesel (生物柴油燃料特性的研究) [J]. *Renewable Energy* (可再生能源), 117(5): 20-22
- Mohamad I Al-Widyan, Ali O Al-Shyukh. 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into bio-diesel [J]. *Bioresour Technol*, 85(3): 253-256
- Saka S, Kusdiana D. 2001. Bio-diesel fuel from rapeseed oil as pre-

- pared in supercritical methanol [J]. *Fuel*, 80(2): 225-231
- Wu SX (巫森鑫), Wu GY (邬国英), Han Y (韩瑛). 2003. Fatty acid composition of six edible vegetable oils and their bio-diesel fuels (6 种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究) [J]. *China Oils and Fats* (中国油脂), 28(12): 65-67
- Yan KM (闫开明). 2001. Extraction and healthful function of *Prinsepia utilis* rogle oil (天然青刺果油低温萃取及其保健功能) [J]. *J Cereals & Oils* (粮食与油脂), (6): 32-33
- Yi YN (折耀年). 2005. Prospects for the application of bio-diesel oil (生物柴油的发展现状和应用前景) [J]. *China Oils and Fats* (中国油脂), 30(3): 49-53
- Zhan L (詹琳). 2001. The research on wild woody oil seeds *Prinsepia utilis* (青刺果油料的研究) [J]. *J Wuhan Polytechnic Univ* (武汉工业学院学报), 3(1): 25-26
- Zhou H (周慧), Lu HF (鲁厚芳), Tang SW (唐盛伟), et al. 2006. Study on the trans-esterification reaction of bio-diesel with *Jatropha curcus* L. oil (麻疯树油制备生物柴油的酯交换工艺研究) [J]. *Appl Chem Industry* (应用化工), 35(4): 284-287