

陕西省非粮柴油植物资源的调查与筛选

薛帅¹ 王继师¹ 赵伟华² 梁振兴¹ 刘全儒³ 徐兴友⁴ 谢光辉^{1*}

(1. 中国农业大学 农学与生物技术学院/国家能源非粮生物质原料研发中心,北京 100193;
2. 中国农业科学院 作物科学研究所,北京 100081; 3. 北京师范大学 生命科学学院,北京 100875;
4. 河北科技师范学院,河北 秦皇岛 066600)

摘要 原料可持续供应是保证生物柴油产业持续发展的基础。了解不同地区非粮柴油植物资源的特点、分布及油脂和相应油脂甲酯的理化性质,是开发当地生物柴油植物资源、实现原料可持续生产供应的前提。本研究对北方地区植物资源最丰富的陕西省的非粮柴油植物资源进行了初步调查与评估,共采集到37份植物的种子或种仁并测定了其油脂性质。结果表明:37份样品含油率质量分数的变幅为10.0~62.8%;其油脂碘值、酸值、皂化值的变幅分别为43.43~129.44 g/100 g,1.89~57.92 mg/g,124.18~367.00 mg/g。然后,采用文献报道的公式模拟计算了与油脂甲酯品质紧密相关的5项指标参数。结果表明:37份样品油脂甲酯的十六烷值、运动黏度的变幅分别为34.86~63.08,2.67~4.19 mm²/s;其密度、高热值及冷滤点的变幅分别为833.94~884.22 kg/m³,33.40~42.91 kJ/g,-13.10~15.60 °C。根据测定数据和模拟数据对比柴油植物初步评价标准,筛选出有进一步研究价值的非粮柴油植物共11种,其中山桃、女贞、厚朴最具有发展潜力。

关键词 油脂植物; 能源植物; 植物资源; 碘值; 酸值; 皂化值; 脂肪酸

中图分类号 Q 949.93; TQ 642

文章编号 1007-4333(2012)06-0215-10

文献标志码 A

Screening of non-food biodiesel plant resources in Shaanxi province

XUE Shuai¹, WANG Ji-shi¹, ZHAO Wei-hua², LIANG Zhen-xing¹,

LIU Quan-ru³, XU Xing-you⁴, XIE Guang-hui^{1*}

(1. College of Agronomy and Biotechnology/National Energy R&D Center for Non-food Biomass,
China Agricultural University, Beijing 100193, China;
2. Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural, Beijing 100081, China;
3. College of Life Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;
4. Hebei Normal University of Science & Technology, Qinhuangdao 066600, China)

Abstract Sustainable feedstock supply is the basis of biodiesel industry development. Consequently, it is very important to understand the characteristics and distribution of non-food biodiesel plant (NFBP) resources and the physicochemical property of the vegetable oil and their methyl esters (MEs) for the development of nonfood biodiesel feedstock production. Samples of thirty-seven plant species (seeds or kernels) which were plentifully distributed in Shaanxi province were collected and analyzed chemically. The result showed that the oil content varied between 10.0% and 62.8% and the iodine value, acid value, and saponification value of the exacted oil varied, respectively, between 43.43 and 129.44 g/100 g, between 1.89 and 57.92 mg/g, between 124.18 and 367.00 mg/g. Based on these tested data, 5 parameters closely related to the fuel quality were calculated using regression models described in various literature. The results showed that the cetane number, kinematic viscosity of the vegetable oil MEs varied between 34.86 and 63.08, between 2.67 and 4.19 mm²/s; and the MEs density, high heating values, cold filter plugging point varied

收稿日期: 2011-12-20

基金项目: 国家科技基础性工作专项重点项目(2008FY110400)

第一作者: 薛帅, 硕士研究生, E-mail: tiger_shuai@hotmail.com

通讯作者: 谢光辉, 教授, 主要从事非粮生物质原料研究, E-mail: xiegh@cau.edu.cn

between 833.94 and 884.22 kg/m³, between 33.40 and 42.91 kJ/g, between -13.10 and 15.60 °C, respectively. Ultimately, 11 species were selected according to the preliminary evaluation standard of NFBP. The comprehensive evaluation of oil yield, adaptability and resistance of the screened 18 species suggested that the *Prunus davidiana* Carr., *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils and *Ligustrum lucidum* Ait could all be promising oil plants to be developed in North China.

Key words oil plant; energy plant; plant resource; iodine value; acid value; saponification value; fatty acid

随着化石资源日趋枯竭、能源供应形势日趋严峻及环境污染等问题的日益突出,人类社会与世界经济的发展面临着巨大挑战。中国作为世界最大的石油消费国之一^[1],目前正处于工业化、城市化和国际化的关键时期,对能源的需求日益增长而且变得更加紧迫,开发清洁可替代、可再生能源已成为紧迫任务。在众多新能源中,生物质能有着太阳能、风能、核能等其他新兴能源无法比拟的优势:原料来源广泛,且稳定性和储能性好;既含有能量,又有物质性载体,可以生产能源和非能的物质性产品;产品涵盖气、液、固三种形态,多样性好。

生物柴油作为生物质家族中的可替代品之一,其能量密度高、便于储存与运输、固有润滑性及安全性能高^[2],被誉为最具发展潜力的替代油品。然而,与国外先进国家相比,我国的生物柴油产业发展起步较晚且未能形成产业化,原料匮乏是限制其发展的瓶颈^[3]。若要效仿国外产业发展途径而采用油菜、大豆、棕榈等油料作物生产生物柴油,在我国是没有可行性:首先,我国还处于植物油短缺阶段,食用植物油消费量的60%仍需进口,而且进口量还在逐年上升^[4];其次,2007年以来全球油脂作物价格上扬,使得生物柴油生产成本不断攀升,大大超过了化石燃料的销售价格;另外,最主要的原因是以食用油脂作原料生产生物柴油不符合国家生物柴油产业发展的“非粮”政策。因此,通过筛选野生植物资源,然后大面积营造优质野生油料植物资源林,为发展生物柴油提供大量廉价的原料将成为我国发展生物柴油产业的出路。

我国野生油脂植物资源丰富,在已查明的1174种油脂植物中,野生油脂植物占总数的82.1%,而油料作物数量只占17.9%^[5],开发非粮柴油植物潜力巨大。陕西省是北方地区植物资源最丰富,退耕还林面积最大的省份^[6],在非粮柴油植物的开发利用上有着得天独厚的优势。因此,本研究对陕西省非粮柴油植物资源进行了初步调查、分析与筛选,为其野生资源的保护及开发利用提供参考依据。

1 研究区域概况

陕西省位于我国西北内陆最东部,居黄河中游,跨汉水、渭水流域,地理位置在31°43′~39°34′N和105°29′~111°14′E之间,是南北过渡、东西交汇的核心地带。整体气候属大陆性季风气候,但区域内差异显著,多年平均气温7~16 °C,降水量330~1250 mm,日照1350~2900 h,无霜期136~256 d,≥10 °C积温2800~4900 °C^[7],从北向南依次分属温带半干旱气候带、暖温带半干旱气候带、半湿润气候带和北亚热带湿润气候带^[8]。陕西省地貌复杂,南北跨度约达800 km,可划分为秦巴山地、关中平原和陕北黄土高原3个地貌区。多样的气候条件和复杂的地形孕育了丰富的植物种类和复杂的植被类型,其约有种子植物3907种(隶属于177个科1115个属),其中木本植物1260种(隶属于101个科,324个属)^[8],物种数居北方各省之首。省内南北区系差异显著,陕北多以华北温带区系成分中的耐旱耐寒种类为主,陕南以常绿的阔叶树种为主,且植物分布集中,其中有75%的种类分布在陕南的秦岭大巴山区^[8]。目前,陕西省拥有耕地539万hm²,其中18.9%(101万hm²)为不宜耕种的陡坡耕地(坡度>25°),居西北六省之首^[6],在退耕还林政策扶持之下,可用于种植油料植物发展生物能源产业。

2 材料与方 法

2.1 试验样品及试剂

2010年6—11月期间3次到陕西省13个样点县进行野外考察与样品采集,共收集到本地区蕴藏量较大的野生植物资源37份(表1)。将采集到的37种植物的果实,分别去除果皮及杂质、种子洗净并晾晒(其中猫儿屎、山桃、粗榧、少脉雀梅藤、酸枣号为去除种皮后的种仁),风干后磨碎用于化学测定。化学分析所用的脂肪酸甲酯标准品、三氟化硼甲醇溶液和异辛烷为色谱纯,其余所有试剂均为分析纯。

表1 37份采集样品的统计信息和调查信息

Table 1 Statistical data and investigated information of the thirty-seven plant samples

编号	名称	科属名称	采集地	主要分布地区 ^a	成熟日期 ^a /采集日期 ^b
1	黑刺菝葜	百合科 <i>Smilax scobinicaulis</i> C. H. Wright	宁陕	秦岭及西南地区	8-9月/9月底
2	紫苏	唇形科 <i>Perilla frutescens</i> (L.) Britt.	洋县	河北、山西、陕西及南方各省	8月-12月/10月
3	油桐	大戟科 <i>Vernicia fordii</i> (Hemsl.) Airy Shaw	宁强	西南及华南等省	8-9月/9月初
4	紫藤	蝶形花科 <i>Wisteria sinensis</i> (Sims) Sweet	眉县	全国各省均有栽培	8月/8月底
5	野大豆	豆科 <i>Glycine soja</i> Sieb. et Zucc.	洋县	除新疆、青海和海南外全国各地	8-10月/10月底
6	刺槐	豆科 <i>Robinia pseudoacacia</i> L.	眉县	全国各省	9月/9月底
7	赤雹	葫芦科 <i>Thladiantha dubia</i> Bunge	太白	北方各省	8-9月/9月初
8	苘麻	锦葵科 <i>Abutilon theophrasti</i> Medic.	宜君	除青藏高原外的其他各省区	9-10月/9月底
9	木槿	锦葵科 <i>Hibiscus syriacus</i> L. var. <i>syriacus</i>	华阴	全国各省均有栽培	7-10月/10月底
10	牛蒡	菊科 <i>Arctium lappa</i> L.	眉县	全国各省	6-9月/10月初
11	香椿	楝科 <i>Toona sinensis</i> (A. Juss.) Roem	眉县	华北、华东、华中和南方各省区	10-12月/10月
12	反枝苋	蓼科 <i>Amaranthus retroflexus</i> L. var. <i>retroflexus</i>	宜君	东北、华北及长江流域各地	9-10月/10月初
13	海州常山	马鞭草科 <i>Clerodendrum trichotomum</i> Thunb	宁陕	辽宁、甘肃、陕西及华北、西南各地	6-11月/10月初
14	厚朴	木兰科 <i>Magnolia officinalis</i> Rehd. et Wils.	佛坪	秦岭地区	8-10月/10月初
15	猫儿屎	木通科 <i>Decaisnea insignis</i> (Griffith) J. D. Hooker et Thomson	眉县	西南部至华中地区	7-8月/8月底
16	女贞	木犀科 <i>Ligustrum lucidum</i> Ait. Hort. kew	西安	长江以南各地及陕西、甘肃	7-翌年5月/10月
17	葛萝槭	槭树科 <i>Acer grosseri</i> Pax	西安	华中和华北地区	9月/10月初
18	平基槭	槭树科 <i>Acer truncatum</i> Bge.	西安	华中和华北地区	9月/11月初
19	紫薇	千屈菜科 <i>Lagerstroemia indica</i> L.	华阴	华东、华中及南方各地	7-9月/10月初
20	扁核木	蔷薇科 <i>Prinsepia utilis</i> Royle	华阴	西南地区	8-9月/9月底
21	山桃	蔷薇科 <i>Prunus davidiana</i> Carr.	眉县	辽宁和秦岭、太行山区	8月/9月初
22	白英	茄科 <i>Solanum lyratum</i> Thunb.	宁陕	西南、华中及华南大部	9-10月/10月初
23	直角荚蒾	忍冬科 <i>Viburnum foetidum</i> Wall. var. <i>rectangulatum</i> (Graebn.) Rehd.	太白	西南及华南	10-12月/10月初
24	陕西荚蒾	忍冬科 <i>Viburnum schensianum</i> Maxim.	眉县	华中各省	7-9月/8月底
25	粗榧	三尖杉科 <i>Cephalotaxus sinensis</i> (Rehd. et. Wils.) Li	眉县	华南各省区	8-10月/9月初
26	枸树	桑科 <i>Broussonetia papyrifera</i> (Linn.) L. Hert.	洋县	全国各地均有	7-9月/10月初

续表

编号	名称	科属名称	采集地	主要分布地区 ^a	成熟日期 ^a /采集日期 ^b
27	茶	山茶科 <i>Camellia sinensis</i> (L.) O. Ktze.	平利	南方各省	11-12月/12月底
28	美洲商陆	商陆科 <i>Phytolacca americana</i> L.	汉中	全国各地	8-10月/11月底
29	播娘蒿	十字花科 <i>Descurainia sophia</i> (L.) Schur.	杨凌	除华南外全国各地	6-7月/6月底
30	诸葛菜	十字花科 <i>Orychragmus violaceus</i> O. E. Schulz	杨凌	东北、华中及华北各省	5-6月/6月初
31	皱叶鼠李	鼠李科 <i>Rhamnus rugulosa</i> Hemsl.	洋县	华中及西南地区	7-8月/8月底
32	少脉雀梅藤	鼠李科 <i>Sageretia paucicostata</i> Maxim.	韩城	华北及西南地区	7-10月/10月初
33	酸枣	鼠李科 <i>Ziziphus jujuba</i> var. <i>spinosa</i> (Bunge) Hu	韩城	北方各省	8-9月/9月底
34	卫矛	卫矛科 <i>Euonymus alatus</i> (Thunb.) Sieb.	宁陕	除东北、新疆、青藏、华南全国各省	7-10月/10月初
35	紫叶小檗	小檗科 <i>Berberisthunbergi</i> cv. <i>atropurpurea</i>	宁陕	全国各地栽培	9-10月/10月初
36	小果博落回	罂粟科 <i>Macleaya microcarpa</i> (Maxim.) Fedde	华阴	陕西、甘肃、湖北、四川等省	7-8月/10月中
37	山胡椒	樟科 <i>Lindera glauca</i> (Sieb. et Zucc.) Bl	佛坪	南方及秦岭地区	7-8月/8月底

注:a 资料来源于《中国植物志》^[17]; b 资料通过调查当地农户获得。

2.2 样品油脂的提取及化学性质的测定

样品油脂提取及含油量的测定参照国标 GB/T 5512—2008 的索氏提取法进行。提取油脂的酸值、皂化值和碘值的测定分别参照国标 GB/T 5530—2005、GB/T 5534—2008 和 GB/T 5532—2008 的方法。各指标平行测定 3 次取平均值。

脂肪酸的组成分析主要采用气相色谱法测定 C12-C20 脂肪酸的种类及所占的百分率。首先采用三氟化硼甲醇法(国标 GB/T 17376—2008)将粗油脂甲酯化,然后离心、过滤、稀释、上气相色谱。脂肪酸甲酯的指认采用混标和 GC-MS 相结合的方法,以与生物柴油有关的脂肪酸(C12-C20)为主,兼顾其他。

2.3 样品油脂甲酯性质指标的预测模型

生物柴油的品质指标主要包括运动黏度、十六烷值、密度、高热值和冷滤点^[9-10],本研究对油脂甲酯品质的评价主要从这 5 个指标给予分析。但由于样品种类多、评价指标多且测定方法复杂,本研究采用模拟模型法估计各油脂甲酯的品质指标并用于资源评价和筛选。

基于各纯脂肪酸甲酯的质量分数,油脂甲酯的运动黏度和十六烷值分别采用公式(1)^[11]和公式(2)^[12]模拟获得。

$$\ln\mu = \sum Z_i(\text{wt} \%) \cdot \ln\mu_i \quad (1)$$

$$\text{CN} = \sum Z_i(\text{wt} \%) \cdot \text{CN}_i \quad (2)$$

式中: μ 和 CN 分别为油脂甲酯的运动黏度和十六烷值; Z_i 为各纯脂肪酸甲酯在油脂甲酯中的质量分数; μ_i 为各纯脂肪酸甲酯的运动黏度; CN_i 为各纯脂肪酸甲酯的十六烷值。

在模拟得到的油脂甲酯运动黏度的基础上,利用公式 3^[13]计算得到其密度。

$$\rho = 33.107 \times \mu + 745.39 \quad (3)$$

式中: ρ 和 μ 分别为油脂甲酯的密度和运动黏度。

生物柴油的低温流动性能主要受高熔点成分(饱和脂肪酸甲酯)的影响,而不饱和脂肪酸甲酯的影响可以忽略^[14]。鉴于此,María^[15]建立了基于生物柴油长碳链饱和指数(LCSF)的冷滤点预测模型(公式(4))。

$$\text{CFPP} = 3.1417 \times \text{LCSF} - 16.477 \quad (4)$$

式中:CFPP 为油脂甲酯的冷滤点。

LCSF 为油脂甲酯的长碳链饱和指数,依据公式(5)^[15]计算。

$$\text{LCSF} = 0.1 \times Z_{\text{C}_{16,0}} + 0.5 \times Z_{\text{C}_{18,0}} + Z_{\text{C}_{20,0}} + 1.5 \times Z_{\text{C}_{22,0}} + 2 \times Z_{\text{C}_{24,0}} \quad (5)$$

式中: $Z_{\text{C}_{16,0}}$ 、 $Z_{\text{C}_{18,0}}$ 、 $Z_{\text{C}_{20,0}}$ 、 $Z_{\text{C}_{22,0}}$ 和 $Z_{\text{C}_{24,0}}$ 分别表示样品油脂中棕榈酸硬脂酸、花生酸、山俞酸和木质素酸的质量分数。

植物油脂甲酯的高热值(HHV)通过公式(6)^[16]计算获得。

$$\text{HHV} = 49.43 - (0.041 \times \text{SV} + 0.015 \times \text{IV}) \quad (6)$$

式中:SV 和 IV 分别表示植物油脂的皂化值和碘值。

2.4 评价与筛选标准

根据林铎青^[18]和危文亮^[19]的研究结果并参考国内外生物柴油质量标准,本研究将非粮柴油植物的评价与初步筛选标准定为:C14-C20 的脂肪酸含量超过 95%且多不饱和脂肪酸(不饱和键数 ≥ 3)含量小于 12%,十六烷值 49~65,冷滤点小于 0℃,运动黏度 1.9~6.0 mm²/s,密度 820~900 kg/m³。另外,由于生物柴油与石化柴油的高热值差异不大^[20],在本研究中将其作为辅助筛选条件。

3 结果与分析

3.1 资源样品的状况分析

采集的 37 份资源分属于 29 个科(表 1),其中鼠李科含有 3 种,豆科、锦葵科、槭树科、蔷薇科、忍冬科与十字花科有 2 种分布,而其他 22 个科(占全部的 76%)仅有 1 种分布。植物总体区系表现出温带区系的性质:37 份资源中温带成分共 23 属(占 63.8%),但热带成分亦不能忽视,共有 13 属的泛热带成分,占总属数的 36.2%。从地理分布区域来看,81%的种类集中在陕南的秦岭大巴山区,且 68%的资源具有广泛的适应性。

对 37 份资源的成熟日期分析,12 种植物具有 3 个月以上的采收期,而仅有 5 种(葛萝槭、平基槭、山

桃、播娘蒿、诸葛菜)结果期较短且集中(≤ 1 个月)。较长的结果期可以保证原料的持续供应,本研究中 86.5%(32 种)的植物都能够满足产业对原料具有较长供应期的要求。

通过调研采集材料的利用状况,发现 16 种植物已被开发,包括榨油或提取油脂它用的 3 种(紫苏、油桐、山桃),具有或兼有绿化观赏价值的 8 种(紫藤、刺槐、木槿、女贞、葛萝槭、平基槭、紫薇、紫叶小檗),药用价值的 2 种(牛蒡、厚朴),其他应用价值的 3 种(香椿、茶、酸枣)。

3.2 样品的含油率、油脂组成和理化性质分析及初筛选

对 37 份样品含油率的测定结果表明(表 2),59.5%的资源有较高的含油率($\geq 20\%$)且不同科(属)的植物含油率变化较大:含油率最低的种为百合科的黑刺蒺藜,其种子含油率仅为 10.04%,而卫矛科的卫矛种子含油率高达 43.04%,三尖杉科的粗榧种仁含油率更高达 62.78%。样品含油率超过 30%的种有 13 种,这为进一步筛选高含油量的非粮柴油植物提供了数据支撑。

对脂肪酸组成的分析结果显示,81%的资源(30 种)其油脂组成中碳链长度为 C14-C20 的脂肪酸含量均超过 95%,而多不饱和脂肪酸含量超过 12%的有 10 种。因此,根据初步评价标准对油脂脂肪酸组成的要求,本研究中 56.8%(21 种)的种适合于开发非粮生物柴油。

表 2 37 份采集样品的含油率、脂肪酸组成及目前利用状况

Table 2 Oil content, fatty acid composition and current utilization of the thirty-seven plant samples

编号	名称	含油率	脂肪酸组成 ^c										利用状况 ^d
			12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	
1	黑刺蒺藜	10.04 ^a	0.01	0.07	10.78	0.00	4.29	27.38	52.66	0.49	0.38	0.68	N/A ^e
2	紫苏	19.99 ^a	0.00	0.04	7.43	0.42	2.46	14.98	15.67	54.13	0.20	0.12	种子油食用
3	油桐	39.73 ^a	0.00	0.00	13.03	0.00	0.00	12.33	27.98	43.19	0.00	3.57	种子油工用
4	紫藤	12.41 ^a	0.00	0.07	8.63	0.45	3.88	33.86	44.58	2.27	0.55	0.37	绿化
5	野大豆	11.62 ^a	0.01	0.78	0.00	9.81	3.03	9.54	51.83	17.32	0.23	0.19	N/A
6	刺槐	12.76 ^a	0.13	0.06	4.74	0.19	1.99	10.95	62.85	17.91	0.80	0.37	绿化,花食用
7	赤雹	32.50 ^a	0.03	0.25	20.64	0.19	13.89	50.25	13.14	0.30	1.20	0.12	N/A
8	苘麻	16.47 ^a	0.01	0.21	10.66	0.28	2.49	8.24	54.36	1.38	0.53	0.22	N/A
9	木槿	24.96 ^a	0.04	0.21	14.33	0.78	2.70	22.52	42.13	1.99	0.17	0.27	绿化
10	牛蒡	21.67 ^a	0.00	0.04	5.95	0.14	2.33	14.52	63.65	0.04	0.45	0.17	果实入药

续表

编号	名称	含油率	脂肪酸组成 ^c										利用状况 ^d
			12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	
11	香椿	37.90 ^a	0.15	0.14	9.73	0.13	3.90	21.00	28.26	36.08	0.38	0.22	叶子食用
12	反枝苋	26.38 ^a	0.65	3.01	8.08	0.13	1.81	31.14	50.30	0.85	0.20	0.13	N/A
13	海州常山	38.09 ^a	0.00	0.03	5.65	0.20	1.64	56.26	33.20	0.44	0.32	0.43	N/A
14	厚朴	42.18 ^a	0.00	0.11	15.82	0.66	2.43	34.02	44.38	0.76	0.00	0.00	树皮入药
15	猫儿屎	32.28 ^b	0.01	0.25	1.80	56.58	1.73	32.76	5.67	1.11	0.03	0.05	N/A
16	女贞	11.23 ^a	0.00	0.04	6.87	0.10	3.37	53.60	32.61	1.26	0.67	0.54	绿化
17	葛萝槭	18.10 ^a	0.00	0.13	11.82	1.36	2.82	25.90	35.45	22.21	0.29	0.00	绿化
18	平基槭	29.33 ^a	0.12	0.07	5.81	0.19	2.31	29.47	34.78	1.95	0.22	7.90	绿化
19	紫薇	25.42 ^a	0.00	0.07	8.64	0.44	3.88	33.85	44.58	2.27	0.55	0.37	绿化
20	扁核木	11.29 ^a	0.02	0.06	6.55	0.27	1.95	30.49	57.41	1.82	1.06	0.37	N/A
21	山桃	49.43 ^b	0.00	0.01	6.13	0.08	1.83	85.34	6.46	0.05	0.06	0.03	种子油食用
22	白英	17.78 ^a	0.01	0.04	8.53	0.30	3.03	14.42	72.33	1.18	0.06	0.10	N/A
23	直角荚蒾	13.24 ^a	0.01	0.03	4.54	0.08	2.54	40.91	51.12	0.55	0.18	0.04	N/A
24	陕西荚蒾	19.53 ^a	0.00	0.15	5.43	0.00	2.52	36.57	51.56	1.31	0.00	0.31	N/A
25	粗榧	62.78 ^b	0.01	0.02	5.93	0.07	3.77	17.89	65.91	0.80	0.14	5.47	N/A
26	构树	25.18 ^a	0.03	0.32	11.77	0.18	2.97	8.60	71.70	2.57	0.17	0.08	N/A
27	茶	17.41 ^a	0.00	0.00	14.47	0.23	2.49	62.08	18.51	0.63	0.00	0.00	叶子食用
28	美洲商陆	11.84 ^a	0.00	0.06	8.47	0.05	1.39	48.49	38.05	0.35	0.58	2.57	N/A
29	播娘蒿 ^f	37.78 ^a	0.00	5.33	0.13	1.90	10.61	16.90	38.75	0.00	2.18	11.43	N/A
30	诸葛菜	40.26 ^a	0.02	0.08	12.58	0.30	9.59	14.09	53.62	4.47	2.12	3.13	N/A
31	皱叶鼠李	24.36 ^a	0.00	0.03	5.47	0.06	3.54	19.37	44.23	25.37	0.86	1.08	N/A
32	少脉雀梅藤	28.40 ^b	0.01	0.04	7.08	0.17	3.75	39.72	26.19	15.33	2.07	5.64	N/A
33	酸枣	31.20 ^b	0.00	0.04	5.48	0.04	2.85	45.49	41.39	0.39	1.18	3.14	果实做饮料
34	卫矛	43.04 ^a	0.00	0.25	18.13	0.09	3.65	7.04	29.59	40.94	0.17	0.14	N/A
35	紫叶小檗	17.52 ^a	0.00	0.16	6.47	0.12	2.05	13.70	37.60	38.50	0.25	0.28	绿化
36	小果博落回	22.07 ^a	0.00	0.03	3.97	0.07	1.24	15.26	78.66	0.35	0.23	0.19	N/A
37	山胡椒	41.30 ^a	63.37	3.51	4.06	0.97	0.85	15.66	10.15	0.71	0.36	0.35	N/A

注:a 种子的含油率质量分数;b 种仁的含油率质量分数;c 脂肪酸的种类和百分含量:比如,12:0表示十二烷酸(月桂酸);d 资料通过调查当地农户获得;e 未被利用;f 主要组成脂肪酸还含有 1.77%的十八碳四烯酸与 9.46%的十八碳五烯酸。

油脂性质的分析结果显示,不同资源的酸值、碘值、皂化值间差异明显,变异系数分别达到 106.23%、23.46%和 23.47%。皂化值与酸值作为游离脂肪酸含量及脂肪酸平均链长的量度指标,决定着油脂甲酯热值及转酯化反应催化剂的类型,但至今没有研究将其作为筛选柴油原料油脂的决定指标。本研

究也将酸值与皂化值作为筛选参考指标:油脂的酸值越小且有适宜的皂值(100~200),则越适合做生物柴油。而碘值作为油脂不饱和键含量的度量指标,过高会对油脂甲酯的十六烷值及氧化安定性产生不利影响,因此本研究将碘值的筛选标准定于 $\leq 120 \text{ g}/100 \text{ g}$ ^[18]。基于此标准,仅有诸葛菜被淘汰。

通过以上对 37 份资源在油脂品质层面的筛选, 54.1% 的资源(20 种)适合作生物柴油的原料。

3.3 样品油脂甲酯的估测理化性质及再筛选

基于样品脂肪酸组成及碘值、皂化值的测定结果, 利用公式(1)~公式(6)估测了油脂甲酯的运动黏度、十六烷值、密度、高热值和冷滤点(表 3)。利用非粮柴油评价与初步筛选标准, 对筛选出的 20 种

资源再筛选, 最终得到符合标准且含油量大于 10% 的植物 11 种(黑刺蒺藜、海州常山、厚朴、猫儿屎、女贞、山桃、直角莢蒾、茶、美洲商陆、酸枣、山胡椒), 其中包括含油量大于 30% 的 6 种(海州常山、厚朴、猫儿屎、山桃、酸枣、山胡椒)。这样本研究采集的 37 份资源中, 30% 的资源(11 种)有进一步的研究价值, 其中 5 种已被初步利用。

表 3 37 种样品油脂性质指标(酸值、碘值、皂值)的测定数据及其油脂甲酯性质指标(运动黏度、十六烷值、密度、高热值、冷滤点)的模拟数据

Table 3 Measured acid value, iodine value, saponification number of the 37 vegetable oil samples and simulated properties of vegetable oil methyl esters including kinematic viscosity, cetane number, density, high heating values and cold filter plugging point

编号	名称	样品油脂的理化性质			样品油脂甲酯的理化性质				
		酸值/ (mg/g)	碘值/ (g/100g)	皂化值/ (mg/g)	运动黏度/ (mm ² /s)	十六烷值	密度/ (kg/m ³)	高热值/ (kJ/g)	冷滤点/ ℃
1	黑刺蒺藜	9.42	77.76	211.52	3.56	49.71	863.25	39.59	-5.14
2	紫苏	2.56	74.69	163.65	3.09	34.86	847.69	41.60	-9.65
3	油桐	8.80	54.85	206.73	3.15	37.61	849.56	40.13	-12.38
4	紫藤	7.99	77.19	165.66	3.49	48.67	860.93	41.48	-5.94
5	野大豆	5.28	79.97	187.41	3.14	38.71	849.34	40.55	-10.99
6	刺槐	9.68	92.44	168.79	3.38	41.91	857.41	41.12	-9.37
7	赤菴	5.87	70.76	186.36	4.19	63.08	884.22	40.73	15.60
8	苘麻	8.93	94.01	191.18	2.70	38.12	834.78	40.18	-7.55
9	木槿	6.53	84.03	196.31	3.05	44.47	846.37	40.12	-7.20
10	牛蒡	5.20	78.45	197.72	3.01	41.06	845.01	40.15	-9.52
11	香椿	5.70	94.16	172.10	3.44	42.69	859.22	40.96	-6.10
12	反枝苋	9.58	76.98	207.96	3.47	48.70	860.27	39.75	-10.47
13	海州常山	57.92	83.70	177.94	3.80	51.92	871.20	40.88	-11.12
14	厚朴	11.21	71.71	189.55	3.67	52.08	866.89	40.58	-7.69
15	猫儿屎	8.64	78.79	168.10	4.15	54.24	882.92	41.36	-13.10
16	女贞	7.68	83.28	128.56	3.86	53.09	873.19	42.91	-6.92
17	葛萝槭	2.40	62.76	179.00	3.55	46.38	862.92	41.15	-7.43
18	平基槭	2.04	65.97	144.38	3.11	43.82	848.35	42.52	-10.34
19	紫薇	6.76	81.74	195.99	3.49	48.67	860.93	40.17	-5.94
20	扁核木	5.65	77.30	185.76	3.66	48.92	866.42	41.70	-8.02
21	山桃	1.89	89.02	315.50	4.16	57.57	883.20	35.16	-11.49
22	白英	5.74	99.21	214.80	3.52	47.03	862.01	39.14	-8.84
23	直角莢蒾	22.67	82.76	188.45	3.72	49.87	868.69	40.46	-10.50

续表

编号	名称	样品油脂的理化性质			样品油脂甲酯的理化性质				
		酸值/ (mg/g)	碘值/ (g/100g)	皂化值/ (mg/g)	运动黏度/ (mm ² /s)	十六烷值	密度/ (kg/m ³)	高热值/ (kJ/g)	冷滤点/ ℃
24	陕西茛苳	18.89	89.40	193.52	3.59	48.49	864.24	40.15	-10.81
25	粗榧	2.17	77.89	157.20	3.68	48.82	867.18	41.82	-8.27
26	枸树	8.36	81.42	187.85	3.49	47.39	861.07	40.51	-7.31
27	茶	5.03	76.36	191.26	3.93	56.31	875.61	40.44	-8.02
28	美洲商陆	6.24	76.38	158.31	3.88	53.13	873.96	41.79	-9.81
29	播娘蒿	8.04	78.94	182.97	3.38	49.16	857.29	40.74	7.08
30	诸葛菜	2.83	129.44	124.18	3.76	52.74	870.00	42.40	9.21
31	皱叶鼠李	5.94	97.80	192.09	3.47	43.09	860.23	40.09	-6.51
32	少脉雀梅藤	12.60	90.27	185.50	3.86	51.10	873.28	40.47	-1.87
33	酸枣	2.40	65.57	367.00	3.88	52.61	873.95	33.40	-6.56
34	卫矛	6.89	77.51	269.60	3.35	42.33	856.32	37.21	-4.53
35	紫叶小檗	9.60	92.92	182.76	3.29	38.60	854.31	40.54	-10.43
36	小果博落回	4.87	85.71	206.05	3.47	44.91	860.36	39.70	-12.58
37	山胡椒	17.13	43.43	262.70	2.67	59.29	833.94	38.01	-12.75

4 讨论

4.1 陕西省非粮柴油植物资源的分布特点

从种属分布来看,陕西省非粮柴油植物资源种类以温带和泛热带成分为主且温带特征明显,其中大多数的属仅有少量种的分布;从地理分布上看,多数资源集中在陕南的秦岭大巴山区。这些特征与陕西省整体植物区系^[21]表现相似。所采集到的37个物种间在原料油脂的酸值、碘值、皂化值及油脂甲酯的运动黏度、十六烷值、冷滤点等方面均有显著的差异性,从侧面也反映了陕西秦岭地区植物多样性及异质性。

所调查的油脂植物含油器官以种子为主且种仁含油量明显高于种子;含油率高的物种主要分布在大戟科、木兰科、樟科、十字花科及卫矛科等富油大科;种子油脂组成以C14-C20的脂肪酸为主;以上结果与林铎青^[18]的研究结果相似。另外,本研究还发现随着地理位置的南移,出现高含油量物种的几率增大,可能是南部温度等气候条件适宜,适合油脂的合成。此外,本研究中测定的部分物种的指标数据与以往已有报道的数据有所差异,原因可能是外

界环境(气候、地形、种群组成等)和基因等因素单独或共同作用的结果,在徐蕾^[33]研究过程中也发现了类似问题,具体原因需要进一步研究。

4.2 有发展潜力的非粮柴油植物

本研究首次将酸值与皂化值作为参考指标运用到非粮柴油植物的筛选过程,并且在确定潜力物种过程中综合考虑了其产油量、适应性、生育期、副产物开发等多个方面,最终初步认为山桃、女贞和厚朴潜力较大。虽然筛选过程考虑了多项指标,但是依靠经验的专家评判法的人为主观性影响较大,为了对参选物种做出全面而客观的评价,需要制定一种既综合考虑评价指标,又避免主观随意性的评价方法,这也是本研究下阶段的主要任务。

另外,本研究仅仅是从植物油脂及相应油脂甲酯的部分性能指标等方面对陕西省非粮柴油植物资源做出的初步评价,要真正筛选出多种适应我国生物柴油产业化生产且适合不同地区种植的油脂植物,还要从不同地区植物野生资源的收集、品种培育、栽培技术、含油器官采集与加工的难易程度等应用特性方面做进一步的全面研究。最终,结合前人在这些方面的研究结果,以下将综合论述本研究筛

选出的三种潜力物种。

4.2.1 山桃

山桃(*Prunus davidiana* Carr.)系蔷薇科李属小乔木或落叶灌木类,在北方各省均有分布。山桃适应性广且具有较强的耐寒、耐盐碱、抗干旱、抗虫等抗逆性能,适于大部分地区的栽培种植。种子繁育种苗后移栽定植,适宜密度 10 000 株/hm²。定植 3~4 年后开始结实,7~8 年后进入盛果期,每公顷可生产油脂 1.5~3.0 t,寿命可达 40 年^[31-32]。山桃果实可加工成食品,酿制果酒、果酱及果脯等;其木可做各种雕刻用材;实生苗是嫁接多种核果类果树的优良砧木,还可用于园林绿化。综合分析认为,山桃在我国大部分地区都具有良好的发展前景,是优良的生物柴油原料。

4.2.2 女贞

女贞(*Ligustrum lucidum* Ait)属木犀科女贞属的常绿大灌木或乔木,主要分布于长江流域及其以南各省。女贞抗寒(可耐-12℃低温)^[22]、耐旱、抗酸雨^[23]及抗有毒气体,对生长环境要求不严,在我国北纬 39 度以内的平原低山区均可栽植^[24],但在向阳的微酸性土壤中生长较快^[22]。造林可采用种子和枝条繁殖,成活率高、繁殖成本较低^[25]。女贞果皮^[26]及叶子^[27]中含有多种甙类和糖类成分,可用于制药和保健品开发;其树冠圆整优美且吸收有毒气体、滞尘抗烟的功能较强,可用于城市绿化,综合利用价值高。初步分析认为,女贞在城市绿化地及山区退耕还林地发展潜力巨大,是具有前景的生物柴油原料来源之一。

4.2.3 厚朴

厚朴(*Magnolia of icinalis* Rehd. et Wils)为木兰科木兰属乔木,在我国主要分布于 102°~122° E, 22°~34° N 范围内^[28]。厚朴喜光,喜凉爽湿润气候,在年平均气温 14~20℃,年降水量 800~1 400 mm 的地区均可正常生长,但在土层深厚、肥沃、疏松、腐殖质丰富、排水良好的微酸性或中性土壤上生长较好^[29]。厚朴繁殖栽培技术简便:可采用种子繁殖、压条繁殖和扦插繁殖的方法进行种苗培育;次年根据地力条件选择合适的密度(2 250~2 505 株/hm²^[30])进行定植;定植 15 年后开始结实,20 年后进入盛果期,寿命可长达 100 余年^[29]。厚朴树皮含有厚朴酚、生物碱等多种化学成分,是国家二级保护中药材;厚朴叶可用于包装食品,绿色环保;还可作为庭园观赏树及行道树栽培,具有较高的

综合利用价值。初步分析认为,厚朴适合在广大南方城市的绿化地及山区退耕还林地发展,是具有前景的药、材、油多用途的经济树种。

参 考 文 献

- [1] 中国能源作物可持续发展战略研究编委会. 中国能源作物可持续发展战略研究[M]. 北京:中国农业出版社,2009
- [2] 黄凤洪,黄庆德. 生物柴油制造技术[M]. 北京:化学工业出版社,2009
- [3] 赵宗保,华艳艳,刘波. 中国如何突破生物柴油产业的原料瓶颈[J]. 中国生物工程杂志,2005,25(11):1-6
- [4] 王永刚,张正河,卢向虎. 中国食用植物油的供需状况及影响因素分析[J]. 粮食科技与经济,2005(5):20-22
- [5] 陈英明,陆继东,肖波,等. 生物柴油原料资源利用与开发[J]. 能源工程,2007,1:33-37
- [6] 焦居仁. 西北地区退耕还林工程的实施和政策落实[J]. 中国水土保持科学,2005,3(3):4-9
- [7] 吕从中. 陕西气候与农业发展[J]. 陕西气象,1999(6):18-21
- [8] 张文辉,康永祥,李红. 陕西木本植物区系研究[J]. 植物研究,1999,19(4):374-384
- [9] 黄忠水,纪威,姚亚光. 玉米油试制生物柴油研究[C]//2003 国际农业生物环境与能源工程论坛论文集. 北京:农业工程学报,2003:155-157
- [10] 李克亚. 生物柴油制备试验及数学模型研究[D]. 天津:天津大学,2008
- [11] Allen C A W, Watts K C, Ackman R G, et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition[J]. Fuel,1999,78:1319-1326
- [12] Clements L D. Blending rules for formulating biodiesel fuel[C] // Liquid fuel and industrial products from renewable resources. Nashville:Processing of the Liquid Fuel Conference, 1996:43-52
- [13] Ayhan D. Biodiesel-A realistic fuel alternative for diesel engines[M]. Trabzon:Springer,2007
- [14] 陈秀,袁银男,来永斌,等. 生物柴油组成与组分结构对其低流动性影响[J]. 石油学报,2009,25(5):673-677
- [15] Maria J R, Carmen M F, Abraham C, et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties[J]. Bioresource Technology,2009,100:261-268
- [16] Demirbas A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils[J]. Fuel,1998,77:1117-1120
- [17] 中科院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1979
- [18] 林锋青,邢福武. 中国非粮生物柴油能源植物资源的初步评价[J]. 中国油脂,2009,34(11):1-7
- [19] 危文亮,金梦阳. 42 份非木本油料植物资源的能源利用潜力评价[J]. 中国油脂,2008,33(5):73-76
- [20] 梅德清,袁银南,王忠,等. 生物柴油燃料特性的研究[J]. 可再生能源,2004,117(5):20-22

- [21] 张文辉,康永祥,李红陕.西木本植物区系研究[J].植物研究,1999,19(4):374-384
- [22] 王红梅,邵明丽,吉付印.女贞特征特性及播种栽培技术[J].现代农业科技,2011(5):204-206
- [23] 樊后保,臧润国.女贞种子和幼苗对模拟酸雨的反应[J].林业科学,2000,36(6):90-94
- [24] 于汝元.北方的常绿乔木-女贞[J].国土绿化,2001(1):43
- [25] 朱德丰,吕立梅.女贞栽培管理技术[J].吉林农业,2011(7):228
- [26] 林文群,刘剑秋,陈忠.女贞果实多糖提取工艺优选和种子油成分分析[J].福建师范大学学报,2003,19(1):81-85
- [27] 张恩户,于妮娜,刘敏,等.女贞叶提取物及其成分熊果苷祛痰镇咳作用的实验研究[J].江苏中医药,2005,26(11):69-70
- [28] 斯金平,张志松,潘心平.厚朴研究综述[J].浙江林业科技,1994,14(1):51-54
- [29] 杏亚婷.陇南厚朴生态、生物学特性及栽培技术[J].甘肃科技,2010,26(6):161-162
- [30] 陈东阳.厚朴药用林的生长特性及人工培育技术[J].福建林业科技,2010,37(1):80-83
- [31] 李晓燕,马强,赵灵芝,等.山桃的种植及利用[J].内蒙古农业科技,2007(2):112-113
- [32] 郑友爱.山桃育苗和栽培技术[J].科技情报开发与经济,2004,14(9):35-38
- [33] 徐蕾,要文倩,纪红兵,等.海南省非粮生物柴油能源植物的调查、化学组分的测定及筛选研究[J].植物科学学报,2011,29(1):99-108

责任编辑:袁文业