

## 虫白蜡制备高级烷醇混合物研究



MA Li-yi

马李一, 王有琼, 张重权, 郑华, 甘瑾, 段琼芬\*

(中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 云南 昆明 650224)

**摘 要:** 通过虫白蜡皂化法制备高级烷醇混合物探索研究, 得到虫白蜡制备高级烷醇混合物的工艺优化条件: 10 g 虫白蜡皂化加碱 4 g, 皂化温度 90 °C, 皂化时间 10 h, 氯化钙加入量为碱物质的量的一半, 在 80 °C 条件下, 保温搅拌 2 h 后, 抽滤, 滤饼烘干, 用乙醇为抽提剂, 然后再用乙醇-丙酮混合溶剂将高级烷醇粗品重结晶 3 次, 结晶体在 70 °C 左右干燥, 可得到纯度为 93 % 的高级烷醇混合物。

**关键词:** 虫白蜡; 高级烷醇; 皂化反应

**中图分类号:** TQ64; S759. 72

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253 - 2417(2007)S0 - 0029 - 04

## Preperation of Higher Fatty Alcohols from Insect Wax

MA Li-yi, WANG You-qiong, ZHANG Zhong-quan, ZHENG Hua, GAN Jin, DUAN Qiong-fen

(Research Institute of Resource Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650224, China)

**Abstract:** In this study policosanol was prepared from insect wax. The optimized condition is: 4 g alkali was added into 10 g of wax, kept at 90 °C for 10 h for saponification, half mol of  $\text{CaCl}_2$  (according to the amount of alkali) was added, stirred for 2 h at 80 °C, then filtered with ethanol at reduced pressure and dried. The filtrate was extracted with ethanol, then recrystallized the crude policosanol from ethanol-acetone mixture for 3 times and dried at 70 °C, to obtain policosanol of 93 % purity.

**Key words:** insect wax; higher fatty alcohols; saponification

高级烷醇又称高级脂肪醇, 是含有十二个碳原子以上的链状饱和一元醇。在自然界中的存在极为广泛, 但几乎不以天然游离的脂肪醇存在, 而通常是以蜡酯的形式存在<sup>[1]</sup>。其中富含高级烷醇的蜡酯有: 米糠蜡、甘蔗蜡、高粱蜡、虫白蜡、蜂蜡、巴西棕榈蜡、向日葵蜡、虫胶蜡、羊毛蜡等。高级烷醇所具有的重要生理活性和良好的市场前景, 使得高级烷醇作为天然产物开发和利用, 已成为精细化工、医药和农业等行业研究的热门领域。国内外有关高级烷醇的研究热点是  $\text{C}_{22} \sim \text{C}_{36}$  混合醇的制备、分离及利用技术研究。在高级烷醇混合物中, 二十二醇可用于抑制前列腺肿瘤; 二十四醇可增强神经因子的机能; 二十六醇具有抗胆固醇、神经保护和神经营养的作用; 二十八醇具有抗疲劳、降血脂, 增强性功能等功效; 三十醇是公认的植物生长调节剂, 具有促进植物生长的效果<sup>[2-6]</sup>。目前用来提取制备高级烷醇的蜡酯多为蜂蜡、米糠蜡和甘蔗蜡<sup>[7]</sup>, 国内外均已有的产品投放市场。而利用虫白蜡制备高级烷醇国内外鲜有报道。虫白蜡是生物蜡中的佼佼者, 是我国特有的资源昆虫产品。其主要成分是脂肪酸一元酸和一元醇的酯类混合物, 含量占总量的 93 % ~ 95 %, 游离脂肪醇 1 % ~ 1.5 %, 烃 2 % ~ 3 %, 树脂 1 % ~ 1.5 %, 又以二十六酸二十六酯居多, 是一种提取以二十六醇为主的高级烷醇的最佳原料<sup>[3, 8]</sup>。作者就是利用虫白蜡中二十六酸二十六酯含量较高的特性, 使用虫白蜡皂化的方法, 研究虫白蜡制备高级烷醇混合物的工艺技术条件。

## 1 实验

### 1.1 材料

精制虫白蜡: 2005 年 11 月购于峨眉山市白蜡研究所, 为一种白色块状固体。主要试剂: NaOH、

收稿日期: 2007 - 06 - 19

基金项目: 国家科技支撑计划重点项目(2006BAD06B07); 国家林业局重点项目资助(2006 - 54)

作者简介: 马李一(1963 - ), 男, 云南大理人, 副研究员, 博士, 主要研究方向为林产品精细化工; E-mail: maliyi@163.com

\* 通讯作者: 段琼芬, 副研究员, 博士, 主要从事天然产物的开发利用研究; E-mail: qiongfen@hotmail.com。

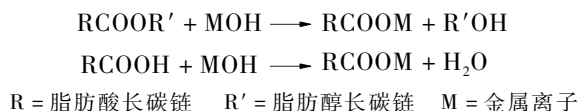
CaCl<sub>2</sub>、无水乙醇、浓盐酸、丙酮、乙醚、苯等均购于当地化学试剂用品公司,均为分析纯。

## 1.2 仪器

KDM 型恒温电热套, DZKW-D-4 型电热恒温水浴锅, D60-2 型电动搅拌机, 2XZ-2 型旋片式真空泵, 250 mL 索氏抽提器。

## 1.3 方法

**1.3.1 虫白蜡皂化法原理** 在一定的温度条件下,高级脂肪酸酯在碱的作用下,发生皂化水解,生成高级脂肪酸盐和高级脂肪醇。其皂化反应通式为:



**1.3.2 皂化物钙化原理** 虫白蜡皂化完全后,通过把脂肪酸钠盐转化为不溶于乙醇的脂肪酸钙,从而在萃取过程中使脂肪酸盐与高级烷醇更好的进行分离,钙化反应原理如下:



**1.3.3 皂化法提取高级烷醇混合物工艺流程** 以虫白蜡为原料皂化法制备高级烷醇混合物工艺,主要由皂化、钙化、萃取和重结晶工序构成,其工艺流程如下:在精制虫白蜡中加入一定浓度的 NaOH 溶液,在一定温度下,进行皂化反应,然后对皂化产物进行钙化,形成脂肪酸钙和高级烷醇混合物,用热水洗至中性,烘干。然后再用乙醇抽提,过滤,滤饼用乙醇重结晶,即可得到较纯的高级烷醇混合物。

**1.3.4 皂化反应条件正交试验设计** 由于高级脂肪酸酯与碱液互不相溶,皂化反应是一个界面反应。因此,任何影响油水两相分散程度以及界面上两相分子接触的因素,都会影响皂化反应速率和皂化程度。所以,作者认为高级脂肪酸酯的组成及其在反应过程中的流变性、在水相中的分散状况、皂膜破裂的速率以及高级脂肪酸酯分子与碱分子碰撞的速率等,都是影响皂化反应的直接原因。这些原因又与皂化过程中的相乳化形式、温度、加碱量、搅拌、助剂种类及其浓度和皂化时间等有关。

虫白蜡制备高级烷醇混合物过程中,虫白蜡的皂化反应过程是高级烷醇混合物制备的决定性因素,所以白蜡皂化反应条件的选择成为本研究的重点之一。通过对皂化反应各影响因素的综合考虑,以皂化时间、加碱量、反应温度 3 个因素进行正交试验,考察它们对皂化反应影响的主次关系,根据最终高级烷醇混合物的粗品产量确定白蜡皂化反应的条件,正交试验设计见表 1。

**1.3.5 皂化物萃取剂选择** 虫白蜡皂化产物主要是高级烷醇和高级脂肪酸盐。根据两者在溶剂中溶解性的差异,选择适当的溶剂在一定条件下进行提取,从而使脂肪醇与脂肪酸盐分离。可用甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、异丙醇等极性溶剂提取粗脂肪醇,也可用苯、己烷、石油醚等非极性溶剂提取粗脂肪醇。本试验以苯、石油醚、丙酮和乙醇为萃取剂,采用索氏抽提的方法,对脂肪酸钙和脂肪醇的混合物进行抽提,根据脂肪醇的得率,筛选萃取剂。

**1.3.6 重结晶溶剂选择** 抽提后所得的高级烷醇混合物是一种粗品,需进一步纯化。通过重结晶的方法,可对高级烷醇混合物粗品进一步纯化。即把高级烷醇混合物粗品在溶剂中加热溶解,自然冷却至常温,析出晶体,然后过滤,同时回收溶剂,反复重结晶 2~3 次,结晶体在 70℃ 左右干燥,即可得到较为纯净的高级烷醇混合物。重结晶溶剂可选用极性和非极性有机溶剂,也可用混合溶剂。本试验以苯、丙酮、乙醇、乙醇-苯、乙醇-丙酮为重结晶溶剂,根据高级烷醇混合物的得率和纯度选择重结晶溶剂。

## 2 结果与分析

### 2.1 虫白蜡皂化反应正交试验结果

为选择最佳皂化条件,本试验采用正交试验法,按  $L_9(3^4)$  设计 9 次试验,取 10 g 精制虫白蜡于装有搅拌机的 250 mL 三口烧瓶中,在不同因素和水平条件下进行试验,结果以最终高级烷醇混合物的提取粗品产量为指标,结果见表 1。

表 1 正交试验及结果极差分析表

Table 1 Orthogonal test and results analysis

试验号 No.	皂化时间/h saponification time	加碱量/g dosage of alkali	反应温度/℃ reaction temp.	产量/g yield
1	6	2.00	85	1.84
2	6	3.00	90	2.05
3	6	4.00	95	2.18
4	8	2.00	90	2.44
5	8	3.00	95	3.22
6	8	4.00	85	3.04
7	10	2.00	95	3.06
8	10	3.00	85	2.34
9	10	4.00	90	3.38
$k_1$	2.02	2.45	2.41	
$k_2$	2.90	2.54	2.62	
$k_3$	2.93	2.87	2.82	
R	0.91	0.42	0.41	

从表 1 可以看出,在虫白蜡皂化反应各影响因素中,影响高级烷醇制备的主要因素是皂化时间,随着皂化时间的延长,产量逐步提高,但增加到一定程度后,产量基本趋于稳定;其次是加碱量、反应温度。同样随着加碱量增加和反应温度的升高,高级烷醇混合物产量增加。通过进一步的方差分析可知,皂化时间、加碱量、反应温度 3 个因素不同水平之间对虫白蜡皂化过程均没有达到显著差异,但皂化时间的影响作用要大于加碱量和反应温度,结果见表 2。所以对主要影响因素,应取指标最好水平;对次要的影响因素,可取最好水平,也可取一般水平,或可取节约能源材料的水平原则,虫白蜡皂化工艺优选条件为: $A_3B_3C_2$ ,即皂化反应时间 10 h,皂化加碱量 4 g,皂化反应温度 90 ℃。

表 2 方差分析

Table 2 Variance analysis

变异来源 source of variation	自由度 df	离均差平方和 SS	平均离均差平方和 MS	F
A	2	1.59	0.80	3.88
B	2	0.29	0.15	0.71
C	2	0.26	0.13	0.63
误差 error	2	0.41	0.21	
总和 sum	8	2.55		

$F_{0.05}(2,2) = 19; F_{0.01}(2,2) = 99$

## 2.2 皂化物钙化条件

皂化物钙化反应很容易进行,只要在虫白蜡皂化后的溶液中,加入碱物质的量一半的饱和氯化钙溶液,在 80 ℃ 条件下,保温搅拌 2 h 后,抽滤,用热水洗涤滤饼,洗至滤液呈中性为止。滤饼为脂肪酸钙和高级烷醇的混合物,70 ℃ 下烘干,作为有机溶剂萃取高级烷醇混合物的原料。

## 2.3 皂化物萃取剂选择

平行称取 8 份烘干的脂肪酸钙和脂肪醇混合物样品(即钙化后的皂化物),每份 10 g 放入 250 mL 索氏抽提瓶中,在不同的抽提瓶中分别加入苯、石油醚、丙酮和乙醇各 150 mL,每个样重复 2 次。用保温电热套加热抽提,以每小时抽提 5 次为宜,抽提时间 8 h,结果见表 3。

表 3 不同溶剂脂肪醇抽提结果

Table 3 The extraction of fatty alcohols with different solvents

溶剂 solvents	粗品产量 yield of crude products/g		
	1	2	平均值 average
苯 benzene	2.76	2.68	2.72
石油醚 petroleum ether	2.65	2.71	2.68
丙酮 acetone	2.68	2.58	2.63
乙醇 ethanol	2.62	2.69	2.66

从表 3 可以看出,4 种不同的有机溶剂萃取脂肪醇的效果都不错,产量都比较高,差异不是很明显。

一方面说明皂化工艺的优选条件是比较合理可行的;另一方面说明4种萃取剂都可作为脂肪醇的抽提剂,但综合考虑,由于乙醇价格低,来源广泛,无毒、环保等优点,所以选择乙醇为抽提剂。

#### 2.4 重结晶溶剂选择

分别以苯、丙酮、乙醇、乙醇-苯、乙醇-丙酮为溶剂,以固液比1:8,即5g高级烷醇混合物粗品每次用40mL溶剂,进行重结晶,重复3次,取平均值,结果见表4。

表4 不同溶剂脂肪醇重结晶结果

Table 4 The recrystallization of fatty alcohols in different solvents

溶剂 solvents	粗品质量/g yield of crude product	精制品质量/g yield of refined product	精制品纯度/% purity of refined product
苯 benzene	5.0	2.8	96
丙酮 acetone	5.0	3.5	92
乙醇 ethanol	5.0	3.8	92
乙醇-苯 ethanol-benzene	5.0	3.5	95
乙醇-丙酮 ethanol-acetone	5.0	3.8	93

从表4可以看出,几种重结晶溶剂都能较好的纯化高级烷醇混合物粗品,但产量的差异较大。其中苯的纯化效果最好,产量最低;而乙醇正好相反,纯化作用最低,产量最高,丙酮与乙醇相差不大;混合溶剂效果都不错,相比之下,乙醇-丙酮效果更好一些。由于苯的极性较小,对脂肪醇的溶解度较大,重结晶后,滤液中脂肪醇含量高,特别是二十六醇以下的脂肪醇损失较大。极性溶剂乙醇、丙酮对脂肪醇的溶解度在低温时小,但在70~80℃时能完全溶解高级烷醇的混合物,由于本研究所需要的是C<sub>22</sub>~C<sub>36</sub>脂肪醇混合物,不希望低级脂肪醇损失,所以选择乙醇-丙酮混合溶剂作为高级烷醇混合物的重结晶溶剂。不过在重结晶的试验过程中,不论是使用单一的溶剂,还是使用混合溶剂,高级烷醇的结晶都不是很好,很容易形成凝胶,而使分离困难,这一问题的解决有待于进一步研究。

### 3 结论

3.1 虫白蜡制备高级烷醇混合物皂化工艺优选条件为10g虫白蜡皂化需加入4g氢氧化钠,90℃条件下皂化10h;整个反应过程需在搅拌条件下进行。

3.2 钙化条件在80℃条件下,加入碱物质的量一半的氯化钙饱和溶液,保温搅拌2h后,抽滤,热水洗涤至中性,滤饼烘干。

3.3 脂肪醇混合物萃取条件为以乙醇为萃取剂,用索氏抽提法,抽提时间8h。

3.4 重结晶条件为以乙醇-丙酮混合溶剂为重结晶溶剂,重结晶3次,70℃下烘干,可得到产量和纯度较高的高级烷醇混合物,纯度为93%。

#### 参考文献:

- [1] 杜红霞,李洪军.二十八烷醇研究进展[J].粮食与油脂,2005(6):13-15.
- [2] 许仁薄.长链脂肪醇开发研究[J].粮食与油脂,2002(4):37-38.
- [3] 王兴国,刘元法,倪伯文,等.二十八烷醇分布及功能[J].中国油脂,2002,27(1):54-56.
- [4] AZZOUZ M, KENEL P F, WARTER J M, et al. Enhancement of mouse sciatic nerve regeneration by the long-chain fatty acid *n*-hexacosanol [J]. Exp Neurol,1996(138):189-197.
- [5] TAYLOR J C, RAPPORT L, LOCKWOOD, et al. Octacos and in human health[J]. Nutrition,2003,19(2):192-195.
- [6] 娇彩山,王兴强.从米糠蜡中提取二十八和三十烷醇及产品分析[J].化学工程师,2002,4(14):8-9.
- [7] 何新益.二十八烷醇的研究状况及应用[J].现代食品科技,2005,21(2):219-220.
- [8] 段琼芬,马李一,郑华,等.几种高级烷醇的研究概述[J].林产化工通讯,2005,39(2):42-47.