

# 微波皂化法制备紫胶桐酸

刘世平<sup>1,2</sup>, 张弘<sup>1,\*</sup>, 周梅村<sup>2</sup>, 郑华<sup>1</sup>, 李凯<sup>1,2</sup>

(1. 中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 云南 昆明 650224; 2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650224)

**摘要:** 采用常压微波法对天然紫胶树脂皂化, 后经盐析、结晶等一系列操作, 制备紫胶桐酸。单因素试验考察微波功率、碱液质量分数及微波时间 3 个主要因素对紫胶桐酸得率的影响, 并以紫胶桐酸得率为响应值, 采用响应曲面法对皂化工艺进行优化试验。结果表明, 在微波功率 200W、碱液质量分数 25.8%、微波时间 31min 条件下, 紫胶桐酸得率最大, 达到 21.90%。由红外光谱、X 射线衍射、差示扫描量热、扫描电镜等表征可知, 微波皂化法制备的紫胶桐酸结晶均匀、杂质较少。微波皂化法制备紫胶桐酸简单易行, 能有效缩短制备时间, 且得率较高。

**关键词:** 微波; 皂化; 紫胶桐酸; 响应曲面法

## Microwave-assisted Saponification for the Preparation of Aleuritic Acid from Lac Resin

LIU Shi-ping<sup>1,2</sup>, ZHANG Hong<sup>1,\*</sup>, ZHOU Mei-cun<sup>2</sup>, ZHENG Hua<sup>1</sup>, LI Kai<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650224, China;

2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

**Abstract:** In order to prepare aleuritic acid, lac resin was saponified under microwave assistance, followed by salting out and crystallization. The effects of three major process conditions including microwave power, NaOH concentration and microwave treatment time on aleuritic acid yield were explored by one-factor-at-a-time experiments. Further, the three conditions were optimized by response surface methodology. The optimal saponification conditions were microwave treatment power of 200 W, NaOH concentration of 25.8% and microwave treatment time of 31 min. Under the optimal saponification conditions, the highest yield of aleuritic acid was achieved to be 21.90%. The aleuritic acid obtained was characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscope (SEM) as even crystals with high purity. In summary, microwave-assisted saponification can provide a simple, time-saving and high-yield method for the preparation of aleuritic acid.

**Key words:** microwave; saponification; aleuritic acid; response surface methodology

中图分类号: TS202.3; S759.89; S899.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)14-0079-06

紫胶是紫胶虫吸取寄主树脂液后分泌出的紫色天然产物, 主要由紫胶树脂组成, 还含有紫胶色素、紫胶蜡和其他少量成分。紫胶树脂具有黏合力强、绝缘性能好、防水防潮、耐油、酸、热可塑性强、固色性能好等优良特性, 是食品添加剂的重要原材料, 可用于制作水果上光被膜剂<sup>[1-4]</sup>、咖啡代用品上光增色剂<sup>[5]</sup>等。紫胶树脂是由多羟基脂肪酸和倍半萜烯酸组成的聚酯混合物, 其中多羟基脂肪酸为紫胶桐酸, 也称作 9,10,16-三羟基棕榈酸, 分子式为  $C_{16}H_{32}O_5$ 。紫胶桐酸

用途广泛, 不仅可以作为大环麝香类香料化合物、前列腺素、昆虫信息素、环酰胺、营养能量剂等原料, 而且也应用于防紫外线、防辐射、耐高温的航空航天材料的制备<sup>[6]</sup>。

皂化是紫胶桐酸制备过程中的重要步骤, 目前国内已有常温皂化法、普通加热皂化法、超声波辅助皂化法等研究, 而微波皂化法制备紫胶桐酸尚未见报道。微波技术近年来发展迅速, 在天然产物的加工中得到了广泛应用<sup>[7-11]</sup>。由于微波法具有操作简单、时间短、效率

收稿日期: 2010-09-23

基金项目: 国家林业局“948”项目(2008-4-78); 科技部农业科技成果转化资金项目(2010GB24320619);

国家林业科技成果推广项目([2010]11)

作者简介: 刘世平(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物的开发与利用。E-mail: v\_persie@126.com

\* 通信作者: 张弘(1963—), 男, 研究员, 本科, 研究方向为林业生物资源化学与利用。E-mail: kmzhong@163.com

高、安全无污染等特点,因此本研究将其应用于紫胶桐酸的制备中,用响应曲面法对其皂化工艺进行优化,并对制备产物进行仪器表征,期望为紫胶桐酸制备提供新途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

热滤法紫胶片 中国林业科学研究院资源昆虫研究所特种生物资源研究开发中试基地;氢氧化钠(AR)、氯化钠(AR) 天津大茂化学试剂厂;99.7%无水乙醇(AR)、浓硫酸 重庆川东化工集团有限公司;活性碳粉 天津市大茂化学试剂厂;蒸馏水 自制。

MAS-I型常压微波萃取仪 上海新仪微波化学科技有限公司;85-2型恒温磁力搅拌器 常州澳华仪器有限公司;SHZ-D(III)型循环水式真空泵 巩义市予华仪器有限责任公司;HG101-2A电热鼓风干燥箱 南京实验仪器厂;X-4型显微熔点仪 上海精密科学仪器有限公司;Tensor-27型傅里叶红外光谱仪 德国布鲁克公司;D/max-3B型X射线衍射仪 日本理学株式会社;DSC200F3型差示量热扫描仪 德国Netzsch公司;TM3000型扫描电镜 日本株式会社日立高新技术那珂事业所。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 紫胶桐酸制备的单因素试验

取20g热滤法紫胶片放入500mL的磨口锥形瓶中,加入180mL NaOH溶液,在常压微波萃取仪中保持沸腾温度回流皂化。皂化结束后加入饱和NaCl溶液盐析18h,抽滤,滤饼加100mL水并加热至溶解,再用18%硫酸酸化至pH2,结晶析出物为紫胶桐酸粗酸。在粗酸中加入100mL乙醇和1.5g活性碳粉的混合物,加热至沸腾,趁热过滤,滤液冷却后重结晶,将固液分离后的晶体烘干,即制备出紫胶桐酸,计算得率。其单因素试验条件分别为:1)NaOH溶液质量分数25%、微波时间20min,微波功率分别取100、200、300、400、500W;2)微波功率300W、微波时间20min,NaOH溶液质量分数分别取15%、20%、25%、30%、35%;3)微波功率300W、NaOH溶液质量分数25%,微波时间分别取20、25、30、35、40min。

#### 1.2.2 响应曲面法试验设计优化紫胶桐酸的制备工艺

表1 响应曲面法试验因素水平及编码

Table 1 Coded values and corresponding actual values of the optimization parameters used in the response surface analysis

自变量	编码	编码水平		
		-1	0	1
微波功率/W	X <sub>1</sub>	100	200	300
NaOH溶液质量分数/%	X <sub>2</sub>	20	25	30
微波时间/min	X <sub>3</sub>	25	30	35

在制备紫胶桐酸单因素试验的基础上进行Box-Behnken中心组合试验设计。选择对紫胶得率影响较大的3个因素:微波功率、NaOH溶液质量分数和微波时间,以紫胶桐酸得率作为响应量,借助Minitab 15软件设计程序对试验进行设计,详见表1。

利用Minitab 15软件对试验数据进行处理,建立回归方程及响应曲面图,利用该组图对任意两种交互效应进行分析与评价,并从中确定最佳方案,并进行验证实验。

#### 1.2.3 紫胶桐酸的分析表征

对响应曲面法优化制备的紫胶桐酸分别进行红外光谱、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)及扫描电镜表征。

##### 1.2.3.1 紫胶桐酸的红外光谱分析

KBr压片法,波数的扫描范围400~4000cm<sup>-1</sup>,分析谱图中主要特征峰与紫胶桐酸的主要官能团是否一致。

##### 1.2.3.2 紫胶桐酸的X射线衍射分析

分析条件:Cu靶, K $\alpha$ 射线,  $\lambda=1.05405\text{nm}$ , 30mA, 40kV, 入射狭缝 $D_s=1^\circ$ , 接收狭缝 $R_s=0.3\text{mm}$ , 扫描范围为 $2^\circ\leq 2\theta\leq 80^\circ$ , 步长为 $0.02^\circ$ , 扫描速度40/min, 对比制备样与标准谱库中紫胶桐酸的衍射峰相似状况。

##### 1.2.3.3 紫胶桐酸的差示扫描量热分析

初始温度0℃,以10℃/min速率升温至120℃,恒温2min,以保证试样中的晶体全部熔化以及基线的平稳。然后以10℃/min的速率从120℃冷却到0℃。加热及冷却的过程均在吹扫气和保护气(均为高纯N<sub>2</sub>,其中吹扫气20mL/min,保护气50mL/min)的环境下进行,降温介质为液氮。根据放热、吸热曲线光滑程度及结晶峰、熔融峰峰形判断试样杂质状况。

##### 1.2.3.4 紫胶桐酸的扫描电镜观察

在放大180倍条件下观测紫胶桐酸的晶体形状、排列方式及均匀程度。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 微波功率的选择

微波功率对紫胶桐酸得率的影响见图1,微波作用于分子时,促进了分子的转动运动,分子若此时具有一定的极性,便在微波电磁场作用下产生瞬时极化,从而产生键的振动、撕裂和粒子之间的相互摩擦、碰撞,促进分子活性部分更好地接触和反应。结果表明,当微波功率为100W时,溶液温度没有显著提高,使皂化不充分,得率较低。微波功率值在200W时,由于随

着功率的增加,微波对紫胶树脂皂化时提供一定的能量,会使皂化速度会加快,皂化效率提高,皂化达到了最佳功率,得率最高。当微波功率超过 200W 时,由于功率过高,会导致紫胶树脂分子间酯键聚合,皂化效率降低,故随着功率升高紫胶桐酸得率降低。因而最佳微波功率为 200W。

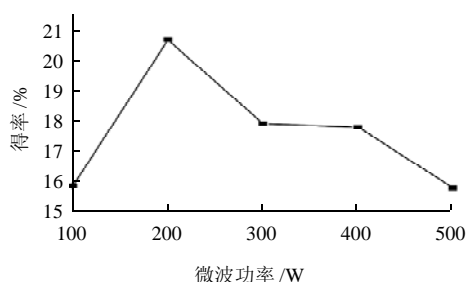


图1 微波功率与紫胶桐酸得率的关系

Fig.1 Effect of microwave power on aleuritic acid yield

### 2.1.2 NaOH 溶液质量分数的选择

NaOH 溶液的质量分数对紫胶桐酸的得率的影响见图 2,紫胶树脂本身的复杂组成及其在反应过程中的流变性、紫胶树脂在水相中的分散状况、皂膜破裂的速度以及紫胶树脂分子与碱分子碰撞的速度等,都是影响皂化反应的直接原因。结果表明,当 NaOH 溶液质量分数为 15% 时,碱液浓度过低,催化效果不明显,紫胶桐酸得率较低。逐渐提升 NaOH 溶液的浓度,当达到 25% 时,达到了最佳的催化条件,皂化度最大,紫胶桐酸得率达到最大值。当 NaOH 溶液质量分数超过 25% 时,随着 NaOH 溶液质量分数的增加皂化效果降低,导致紫胶桐酸得率降低。因而最佳 NaOH 溶液质量分数为 25%。

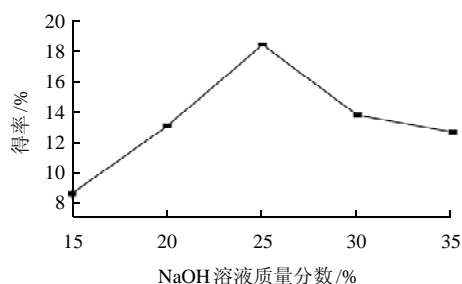


图2 NaOH 溶液质量分数与紫胶桐酸得率的关系

Fig.2 Effect of NaOH concentration and aleuritic acid yield

### 2.1.3 微波时间的选择

微波时间对紫胶桐酸得率影响见图 3,结果表明,微波时间为 20min 时,由于微波辐射时间短,溶液获得的能量不足,皂化不充分,得率较低。随着微波时间的增加,热量不断增多,温度不断升高,得率逐渐增

加,在 30min 时达到最大值。当微波时间超过 30min 时,过多的热量和高温环境可能会导致紫胶树脂分子间酯键聚合,影响皂化度,紫胶桐酸的得率开始下降。因而最佳微波时间为 30min。

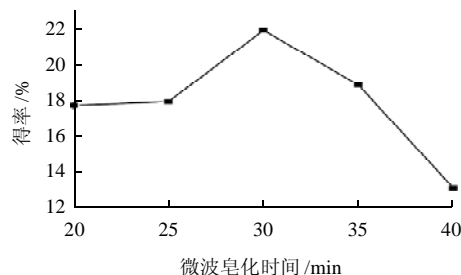


图3 微波时间与紫胶桐酸得率的关系

Fig.3 Effect of microwave treatment time on aleuritic acid yield

## 2.2 响应曲面法优化紫胶桐酸制备工艺

### 2.2.1 响应曲面试验

试验因素、水平和响应曲面设计及试验结果见表 2。

表2 Box-Behnken 试验设计方案及结果

Table 2 Experimental design and corresponding results for response surface analysis in terms of coded values

标准序	运行序	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y 紫胶桐酸得率/%
10	1	0	0	0	18.73
15	2	0	-1	-1	21.21
13	3	1	1	0	21.05
11	4	0	-1	1	20.81
3	5	-1	0	1	20.29
1	6	-1	0	-1	18.35
14	7	0	1	1	21.22
7	8	-1	-1	0	19.65
6	9	0	1	-1	17.05
4	10	1	-1	0	19.33
5	11	0	0	0	19.59
12	12	1	0	-1	19.87
8	13	-1	1	0	18.89
2	14	1	0	1	17.92
9	15	0	0	0	18.76

### 2.2.2 模型方程的建立与显著性分析

对表 2 数据进行二次回归拟合,利用 Minitab 15 软件建立的数学模型:

$$Y = 21.1600 - 0.5862X_1 - 0.2975X_2 + 0.6362X_3 - 1.4675X_1^2 - 0.7200X_2^2 - 0.8975X_3^2 - 0.1325X_1X_2 + 0.4450X_1X_3 - 0.2275X_2X_3$$

表 3 方差分析表明,平方项影响显著,其次是线性项和交互项,说明响应值的变化是相对简单的线性关系,根据表 4 的分析可以看出,响应值紫胶桐酸得率受微波功率影响最大。 $R^2=0.8639\%$ ,说明回归方程的拟合度良好。

表3 方差分析表

Table 3 Variance analysis for the fitted regression equation

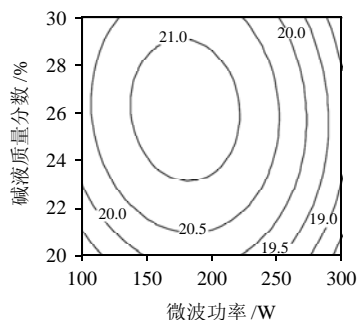
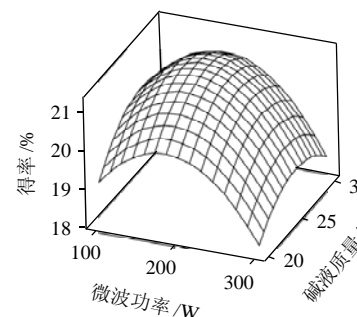
来源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值
回归度	9	19.1373	2.12637	3.53	0.089
线性	3	6.6961	2.23202	3.70	0.096
平方	3	11.3719	3.79064	6.29	0.038
交互作用	3	1.0693	0.35645	0.59	0.647
残差误差	5	3.0150	0.60300		
失拟	3	2.9968	0.99894	109.77	0.009
纯误差	2	0.0182	0.00910		
$R^2=0.8639$					

表4 回归方程系数的显著性检验

Table 4 Significance test of each regression coefficient in the fitted regression equation

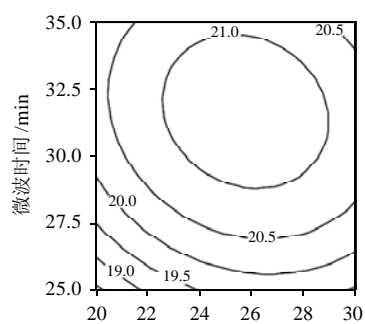
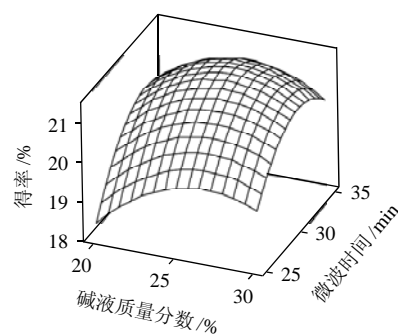
项	系数	系数标准误差	T 值	P 值
常量	21.1600	0.4483	47.197	0.000
$X_1$	-0.5862	0.2745	-2.135	0.086
$X_2$	0.2975	0.2745	1.084	0.328
$X_3$	0.6362	0.2745	2.317	0.068
$X_1^2$	-1.4675	0.4041	-3.631	0.015
$X_2^2$	-0.7200	0.4041	-1.782	0.135
$X_3^2$	-0.8975	0.4041	-2.221	0.077
$X_1X_2$	-0.1325	0.3883	-0.341	0.747
$X_1X_3$	0.4450	0.3883	1.146	0.304
$X_2X_3$	-0.2275	0.3883	-0.586	0.583

图4为紫胶桐酸得率和各自变量的响应曲面图和等高线图,回归方程项前系数显著性检验见表4。由图4和表4可以看出,因素 $X_1$ 和 $X_2$ 显著, $X_3$ 不显著; $X_1^2$ 和 $X_3^2$ 显著, $X_2^2$ 不显著, $X_1X_3$ 显著, $X_1^2X_2$ 不显著,对拟合方程求偏导,利用响应优化器,当微波功率182.8W、NaOH溶液质量分数25.8%、微波时间31min时,其平均得率为21.32%。



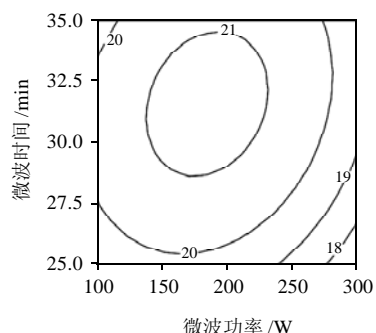
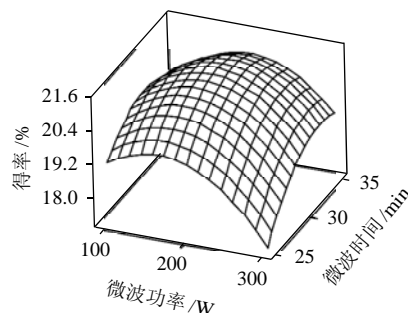
固定水平:  $X_3$ (微波时间)=0。

A.  $Y=f(X_1, X_2)$



固定水平:  $X_1$ (微波功率)=0。

B.  $Y=f(X_2, X_3)$



固定水平:  $X_2$ (NaOH溶液质量分数)=0。

C.  $Y=f(X_1, X_3)$

图4 各两因素交互作用的响应面与等值线

Fig.4 Response surface plot and contour plots showing the pairwise interactive effect of various factors on aleuritic acid yield

## 2.2.3 验证实验

由于微波反应萃取仪的功率只能以100W为间隔,所以在上述优化条件下,取微波功率200W、NaOH溶

液质量分数 25.8%、微波时间 31min 进行验证实验, 制得紫胶桐酸得率为 21.90%。说明 Box-Behnken 试验设计方案对紫胶桐酸制备条件优化的可行性和准确性, 因此该方法对于制备紫胶桐酸条件优化有一定的参考价值。

### 2.2.4 本实验方法与其他实验方法的对比

对于紫胶桐酸的制备, 哈成勇等<sup>[12]</sup>采用常温皂化法制备紫胶桐酸得率为 26.6%, 但是实验周期较长, 仅皂化时间就需要一周以上。廖亚龙等<sup>[13]</sup>用超声皂化法制取紫胶桐酸, 缩短了皂化时间, 得率达到了 24% 以上。周铁生等<sup>[14]</sup>用加热法来制备紫胶桐酸, 时间也有所减少, 但得率不足 20%。本实验采用微波皂化法制备紫胶桐酸, 在皂化时间上与哈成勇等的制备方法相比有大幅度提高, 在得率上与周铁生等的制备方法相比有一定的提高, 与廖亚龙等制备方法的结果相比相差不大, 达到了较好的效果。

## 2.3 表征

### 2.3.1 紫胶桐酸红外光谱的测定

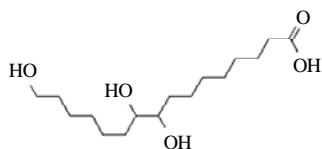


图 5 紫胶桐酸结构式

Fig.5 Chemical structure of aleuritic acid

由图 5 可知, 紫胶桐酸是一个含有多羟基的脂肪酸。

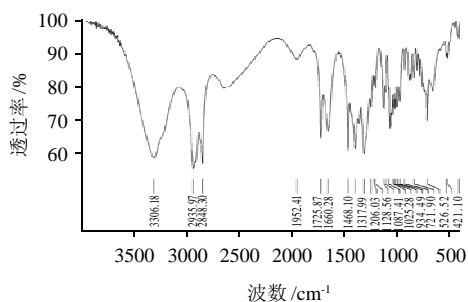


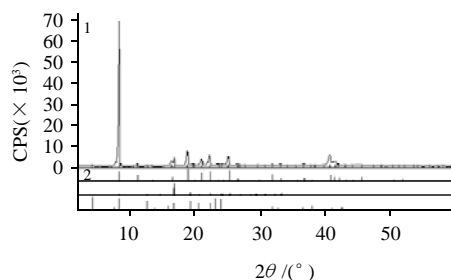
图 6 本实验制得的紫胶桐酸红外谱图

Fig.6 IR spectrum of aleuritic acid

由图 6 可以看出,  $3306\text{cm}^{-1}$  处有一个宽带峰, 为 OH 的伸缩振动峰;  $2935\text{cm}^{-1}$  和  $2848\text{cm}^{-1}$  处有两个尖峰, 为  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动特征峰;  $1725\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{COOH}$  伸缩振动峰;  $1467\text{cm}^{-1}$  和  $1367\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  的剪式振动和面外摇摆振动;  $1403\text{cm}^{-1}$  为羧酸  $-\text{OH}$  变形振动;  $1128\text{cm}^{-1}$  和  $1087\text{cm}^{-1}$  为醇的伸缩振动;  $721\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  变形振动, 而且亚甲基数目在 4 个以上<sup>[15]</sup>。从红外谱图看, 本研究制得的紫胶桐酸与结构式吻合, 与哈成勇等<sup>[16]</sup>、周铁生<sup>[14]</sup>等得到的结论也一致。

### 2.3.2 紫胶桐酸的 XRD 谱图

紫胶桐酸与 XRD 图库中紫胶桐酸标准谱图见图 7, 由于紫胶桐酸是一种白色微颗粒状晶体, 所以可用 XRD 分析全谱拟合程度。图 7 中最上面峰图为本实验优化后制得的紫胶桐酸的 XRD 图, 下面三层为与之拟合度较高的三物质的 XRD 标准线, 其中第二层为紫胶桐酸标准 XRD 标准线, 图 7 中已标出。从衍射峰的数量和强度来看, 与第二层标准线拟合度最高, 这说明主要物相为紫胶桐酸, 且杂质较少, 结晶度高, 其中  $2\theta=8.379^\circ$ 。



1. 本实验紫胶桐酸; 2. 紫胶桐酸标准样品。

图 7 紫胶桐酸的 XRD 谱图分析

Fig.7 XRD pattern of aleuritic acid

### 2.3.3 紫胶桐酸的 DSC 分析

DSC 分析是一种快速和可靠的热分析方法, 用于测量输给物质和参比物的功率差与温度关系。由图 8 可知, 紫胶桐酸的熔融峰和结晶峰光滑且对称, 并无明显的杂质热吸收峰, 说明优化后制得的紫胶桐酸纯度较高, 测得其熔点为  $103^\circ\text{C}$ , 与文献[6]报道的  $100\sim 101^\circ\text{C}$  相比略高, 后经显微熔点测定仪测定为  $101^\circ\text{C}$ , 与文献报道符合。

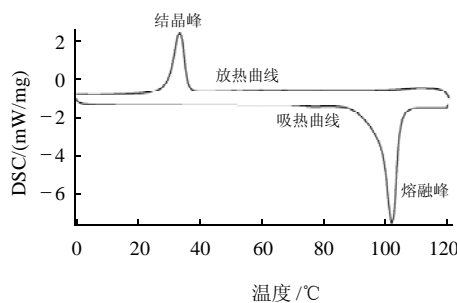


图 8 本实验制得的紫胶桐酸 DSC 图

Fig.8 Differential scanning calorimetric curve of aleuritic acid

### 2.3.4 紫胶桐酸的扫描电镜图

由图 9 可以看出, 通过微波皂化法制得的紫胶桐酸为片状晶体, 晶体大小均匀, 排列有序。



图9 紫胶桐酸扫描电镜图

Fig.9 SEM image of aleuritic acid

### 3 结 论

单因素试验得出最佳条件为当微波功率 200W、NaOH 溶液质量分数 25%、微波时间 30min。响应曲面法优化紫胶桐酸的最佳制备工艺条件为微波功率 200W、NaOH 溶液质量分数 25.8%、微波时间 31min，在此条件下紫胶桐酸得率为 21.90%。通过红外光谱、XRD、DSC 及扫描电镜表征，微波皂化法制备的紫胶桐酸杂质少、晶体形状好、得率较高，有较好的应用价值。

#### 参考文献：

- [1] 甘瑾, 张弘, 马李一, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 漂白紫胶复合膜对椴柑常温贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(18): 385-388.
- [2] 甘瑾, 张弘, 马李一, 等. 漂白紫胶涂膜对苹果常温贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 435-438.
- [3] 甘瑾, 马李一, 张弘, 等. 漂白紫胶涂膜对甜樱桃常温贮藏品质的影响[J]. 江苏农业学报, 2009, 25(3): 650-654.
- [4] 唐莉英, 郑华, 张弘, 等. 不同紫胶产品及制作工艺对可食性紫胶包装膜性质的影响[J]. 食品工业科技, 2009, 30(5): 289-292.
- [5] 凌关庭. 天然食品添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 674-675.
- [6] 《化工百科全书》编委会. 树脂与塑料《化工百科全书》专业卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1665-1670.
- [7] 陈菁菁, 李向荣. 微波萃取法提取桑叶和桑白皮的黄酮类成分[J]. 中药材, 2006, 29(10): 1090-1092.
- [8] 唐克文, 易健民, 张跃超. 微波辅助法从藜蒿中提取黄酮类化合物的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(5): 622-624.
- [9] 任占军, 谷学新, 侯士果, 等. 微波萃取法提取当归中阿魏酸的研究[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(1): 115-117.
- [10] 王占斌, 代义强, 朱世康. 微波辅助提取刺槐种子中黄酮类化合物的工艺参数优化[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 241-244.
- [11] HASS P A. Heating of uranium oxides in a microwaveoven[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1979, 58(9): 873.
- [12] 哈成勇. 天然产物化学与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 70.
- [13] 廖亚龙, 柴希娟. 超声皂化法提取紫胶桐酸[J]. 化学工程, 2007, 35(2): 72-74.
- [14] 周铁生, 周露, 杨祖武. 紫胶桐酸的制备: 中国, 921045166[P]. 1993-02-02.
- [15] 周梅村. 仪器分析[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2008: 112.
- [16] 哈成勇, 邹耀洪. 国产紫胶桐酸的分离与鉴定[J]. 林产化工通讯, 1991(3): 18-21.