

二十八烷醇的提取及检测方法研究进展

李琴梅*

(陕西省轻工业研究设计院, 西安 710054)

摘要: 本文综述了二十八烷醇的提取分离方法, 包括还原法、水解法、溶剂法、超临界二氧化碳萃取法、分子蒸馏、超声波等, 简要介绍了现阶段农副产品和保健品中二十八烷醇的主要检测方法, 旨在为二十八烷醇提取分离、检测以及开展相关研究提供文献参考。

关键词: 二十八烷醇; 提取; 检测; 方法; 应用

Research progress on extraction and determination techniques of 1-octacosanol

LI Qin-Mei*

(Light Industrial Research & Design Institute of Shaanxi Province, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: In this paper, 1-octacosanol's extraction methods including restore method, hydrolysis, solvent, supercritical carbon dioxide extraction, distillation and ultrasonic method were reviewed. The detection techniques of 1-octacosanol in current agricultural and sideline products and health products were also introduced briefly. The purpose is to provide a reference for related research.

KEY WORDS: 1-octacosanol; extraction; detection; methods; application

自1937年国外学者从小麦胚芽油中提取出一种二十八个碳的直链醇以来, 研究发现它对人体的生殖障碍疾病有治疗作用, 此后各国科学家开始致力于二十八烷醇的相关研究。二十八烷醇(octacosanol)化学名称为1-二十八烷醇(1-octacosanol)或正二十八烷醇(*n*-octacosanol), 俗名蒙旦醇(montanylalcohol), 是天然存在的高级脂肪醇^[1]。最初发现二十八烷醇存在于大米胚芽和小麦胚芽中, 随着研究方法的改进和深入, 发现其以结合态(蜡酯形式)或游离态广泛分布于动物的表皮与内脏、昆虫分泌的蜡质以及植物的根、茎、叶、壳、籽仁的脂质中, 经提纯后可作为药物、保健食品的添加剂等^[2]。二十八烷醇结构式见图

1, 相对分子质量410, 白色粉末或鳞片状晶体, 熔点81℃~83℃, 可溶于热乙醇、乙醚、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷、石油醚等有机溶剂, 不溶于水^[3]。二十八烷醇具有改善人体生理功能的作用, 主要表现为: 增进耐力、精力; 提高反应灵敏性; 提高应激能力; 减轻肌肉疼痛; 改善心肌功能; 降低收缩期血压; 提高机体新陈代谢的比率等^[4-9]。

在美国、日本等国家, 二十八烷醇作为天然健康食品添加剂、广谱天然良药, 已被广泛用于运动饮料、天然保健品、药品和化妆品等领域^[10-12]。近年来, 二十八烷醇的制备与相关产品的开发逐渐成为国内科研人员研究的热点。

*通讯作者: 李琴梅, 工程师, 主要研究方向为食品工厂生产工艺设计及产品开发。E-mail: zflqm1978@126.com

*Corresponding author: LI Qin-Mei, Engineers, Light Industrial Research & Design Institute of Shaanxi Province, No.6, Jinshui Road, Eastern Youyi Avenue, Xi'an 710054, China. E-mail: zflqm1978@126.com

1 二十八烷醇的提取

天然动植物体内很少含有游离的二十八烷醇,大多是以脂肪醇酯形式存在,从天然产物中提取二十八烷醇主要采用的方法包括还原法、水解法、溶剂法等,近年来新兴的超临界二氧化碳萃取技术、分子蒸馏技术及超声波辅助提取技术等也在二十八烷醇的提取过程中得到了应用。

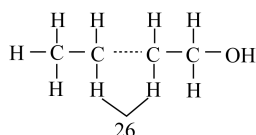


图1 二十八烷醇的结构示意图

Fig. 1 Structure of octacosanol

1.1 还原法

还原法是将长链脂肪酸低碳醇还原制备脂肪醇,但采用脂肪酸高碳醇还原制备高碳醇报道比较少见。张相年等^[13]以虫蜡为原料,在乙醚中加入LiAlH₄,70℃~80℃条件下还原2.5h后,得到高碳醇混合物,再经分子蒸馏纯化,使高碳醇回收率达到96%,其中二十八烷醇含量约为16.7%。

1.2 水解法

水解制取长链脂肪醇的方法在上世纪五十年代就有文献报道,具体步骤为:采用含碱的乙醇溶液皂化鲸蜡,蒸馏除去乙醇后,残余物即为脂肪酸(或脂肪酸盐)与游离醇的混合物,再向反应体系中加入大量水后加热精制,然后加入CaCl₂析出,就能得到包含十六烷醇在内的混合醇。我国采用水解法对米糠蜡进行二十八烷醇的提取研究报道比较多^[14],已有投产。

1.3 溶剂法

采用溶剂提取法,首先需要将米糠蜡、蜂蜡等原料经过醇相皂化,再经几种溶剂反复浸提,然后用柱层析或蒸馏方法进行分离。为了提高纯度,往往需要进行多次层析及蒸馏,最后采用溶剂结晶获得高纯度的制品。常用的溶剂有丙酮、正丁酮、甲醇、乙醇、己烷、庚烷、氯仿及苯等有机溶剂^[13,14]。

1.4 超临界二氧化碳萃取

采用超临界流体萃取,原料经过两级分离后,

即可获得较高纯度的二十八烷醇产品(80%~90%),而且无溶剂残留等问题,有利于产品质量的提高。霍艳荣等^[15]用响应曲面分析法(RSM)建立了超临界CO₂萃取甘蔗皮中二十八烷醇的工艺模型,通过优化使二十八烷醇的最高提取量达到了7.5855mg/g。据2012年最新报道表明,采用超临界萃取技术从甘蔗渣中分离得到二十八烷醇较热乙醇溶剂法提取所得产量高^[16]。

此法工艺简单,产物得率较高,但超临界提取法对设备要求比较高,目前在二十八烷醇提取领域还未能得到广泛的应用。

1.5 分子蒸馏

分子蒸馏法的优点在于得到的高级脂肪伯醇混合物中二十八烷醇的含量高、产品用途广,其分离提纯方法工艺相对简单、回收率比较高,全过程对环境无污染。刘方波等^[17]采用分子蒸馏技术提高二十八烷醇的分离效率,采用薄膜蒸发器温度170℃,分子蒸馏器温度210℃的条件,最终获得纯度为52.6%的二十八烷醇产品。分子蒸馏技术应用于二十八烷醇的提取和纯化可以实现二十八烷醇的连续化生产,提高分离效率,缩短分离时间,提高产品品质^[18]。许松林^[19]研究了从蜂蜡中提取高级脂肪伯醇混合物及分离提纯的方法,该方法以皂化的蜂蜡为原料,通过分子蒸馏技术获得二十八烷醇,其技术要点在于采用上一级的残液作为下一级蒸馏的原料,从而进行反复蒸馏操作。也有研究者以虫白蜡为原料,选用醇相皂化法制备长链脂肪醇,多级分子蒸馏技术纯化产物,使二十八烷醇的纯度达到80.6%左右,显著优于常规的减压蒸馏法。

1.6 超声提取

在超声波强化提取条件下,高碳脂肪醇能够通过酯交换工艺从精糠蜡中提出。相关研究数据表明,最佳酯交换工艺参数为超声波功率200W、反应温度60℃、蜡醇比1:10、反应时间6h、催化剂用量1.5%,二十八烷醇得率约为14.7%^[20]。

2 二十八烷醇的检测方法

采用气相色谱法进行定性定量分析,可用于混合高级脂肪醇或制剂中二十八烷醇含量测定^[2,21,22]。已有研究表明,采用气相色谱法可以实现二十八烷

醇和三十烷醇的同步检测^[23]。

二十八烷醇属高级脂肪醇, 张晶等^[24]采用气相色谱仪-氢火焰离子化检测器定量测定保健食品中二十八烷醇含量, 样品先经混合溶液提取, 再利用 Silyl-991 衍生试剂对提取物进行衍生净化, 然后用正己烷作为提取液, 加水除杂, 最后利用气相色谱仪的毛细管色谱柱和氢火焰离子化检测器对提取液进行分离和检测, 二十八烷醇与杂质可以得到良好分离, 在 0.32~160.00 $\mu\text{g/mL}$ 的线性范围内, 相关系数 $R^2=0.9989$, 最低检出量为 0.57 ng, 当添加浓度为 3.20~32.00 mg/kg 时, 方法回收率范围在 83.13%~100.63% 之间, 该方法操作简便, 灵敏度高, 重现性和选择性好, 分离效果良好。

当高级脂肪醇在混合脂肪醇中含量过低时, 可采用毛细管气相色谱进行分析, 以实现较好的分离分析效果。现已报道的有烟草提取物、青蒿提取物、糠蜡提取物中二十八烷醇的气相色谱测定方法, 在 HP-5 柱上, 二十八烷醇、三十烷醇与其他种类高碳脂肪醇和内标物三苯基苯之间有较好的分离效果^[25]。雷根虎等^[26]采用毛细管气相色谱分析方法对天然产物中二十八烷醇含量定量分析, 方法为采用 SE-30 石英毛细管柱(25 m \times 0.25 mm, i.d), 进样温度 310 $^{\circ}\text{C}$, 柱温 280 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 320 $^{\circ}\text{C}$, 分流进样, 分流比 1:100, 进样量 0.6 μL , 尾吹流量 30 mL/min, 能很好地将组分分开, 而且峰形较好, 保留时间大大缩短, 在 10 min 内就可以将所有组分流出色, 回归方程为: $Y=148.41X-0.0642(R^2=0.9992)$, 检出限为 0.003 ng; 方法的回收率为 95.18%~100%, 相对标准偏差为 0.68%~1.5%。采用毛细管色谱柱实现二十八烷醇的定量检测, 方法准确性、灵敏性和重现性都非常理想。

虽然气相色谱已基本能够满足对二十八烷醇的分析要求, 但由于二十八烷醇的沸点较高, 易对分析操作过程造成影响, 超高压液相色谱法不失为较好的分析方法^[27], 但目前利用超高压液相色谱检测二十八烷醇的相关研究较少。

3 展 望

我国是农业大国, 稻谷、甘蔗、蜂产品等产量都很高, 而米糠、甘蔗皮、蜂蜡等农副产品均可用作提取天然二十八烷醇的原料。对这些农副产品资源进行综合利用, 开展相关提取技术及制剂产品的研发工

作, 对促进天然二十八烷醇类健康产品发展, 提高农副产品资源的综合效益, 具有重要意义。由于其具有明显地改善肌肉疲劳和提高体力的功效, 二十八烷醇可以取代运动员服用的类固醇、EPO 等增强肌肉力量的药物, 开发含二十八烷醇的具有提高耐力及抗缺氧能力的运动饮料、运动糖果、糕点等产品, 以符合市场消费的需求。但是国内保健制品(食品和化妆品)暂时还没有将二十八烷醇作为添加剂或者原料正式投入使用, 安全性是其中的关键因素。

二十八烷醇在复配功能性饮料和食品中分散困难, 因而其在饮料等产品中应用受到极大的限制。未来相关领域研究的开展, 将使二十八烷醇在饮料和保健品工业中具有更加广泛的应用空间^[28]。

参考文献

- [1] Menendez R, Marrero D, Mas R, *et al.* In Vitro and In Vivo Study of Octacosanol Metabolism [J]. Arch Med Res, 2005, 36: 113-119.
- [2] 曹艳平. GC-MS 测定血液中二十八烷醇[J]. 分析测试学报, 2007, 26: 26-27.
Cao YP. Determination of octacosanol in blood by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2007, 26: 26-27.
- [3] 宋建华, 刘正阳, 程建新, 等. 新型健康食品添加剂二十八烷醇的开发研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1998, 37(3): 415-419.
Song JH, Liu ZY, Chen JX, *et al.* Investigation on octacosanol as a new health food additives [J]. J Xiamen Univ (Natural Science), 1998, 37(3): 415-419.
- [4] Gonzalez-Bravo L, Magraner-Hernandez J, Acosta-Gonzalez PC, *et al.* Analytical procedure for the determination of 1-octacosanol in plasma by solvent extraction and capillary gas chromatography [J]. J Chromatogr B: Biomedl Appl, 1996, 682: 359-363.
- [5] Xu ZY, Fitz E, Riediger N, *et al.* Moghadasian. Dietary octacosanol reduces plasma triacylglycerol levels but not atherogenesis in apolipoprotein E-knockout mice [J]. Nutr Res, 2007, 27: 212-217.
- [6] 陈芳, 赵广华, 蔡同一, 等. 二十八烷醇对强制冷水应激大鼠行为及神经内分泌指标的影响[J]. 营养学报, 2007, 29(4): 408-410.
Chen F, Zhao GH, Cai TY, *et al.* Effect of octacosanol on the behavior and neuroendocrine index of rat forced by cold water swimming [J]. Acta Nutr Sin, 2007, 29(4): 408-410.
- [7] 曹志然, 李利平, 徐月清, 等. 二十八烷醇对实验动物免疫功能及游泳耐力的影响[J]. 食品科学, 2004, 25(7): 158-160.
Cao ZR, Li LP, Xu YQ, *et al.* Effect of octacosanol on immunity and swim tolerance in mice [J]. Food Sci, 2004, 25(7): 158-160.
- [8] Gouni-Berthold I, Berthold HK. Policosanol: Clinical pharma-

- cology and therapeutic significance of a new lipid-lowering agent [J]. *Am Heart J*, 2002, 143(2): 356-365.
- [9] De Oliveira AM, Conserva LM, De Souza Ferro JN, *et al.* Antinociceptive and anti-inflammatory effects of octacosanol from the Leaves of *Sabicea grisea* var. *grisea* in mice [J]. *Intl J Mol Sci*, 2012, 13, 1598-1611.
- [10] 钟耕, 魏益民. 含二十八烷醇油胶囊缓解体力疲劳、降血脂功能研究[J]. *中国粮油学报*, 2006, 21(5): 90-94.
Zhong G, Wei YM. Functional action of oil capsule containing octacosanol on reducing blood lipid and alleviating physical fatigue [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2006, 21(5): 90-94.
- [11] 侯宗福, 邓丹雯, 张彬, 等. 以蔗蜡为原料制备及纯化二十八烷醇[J]. *食品与发酵工业*, 2007, 33(2): 82-84.
Hou ZF, Deng DW, Zhang B, *et al.* Preparation and purification of octacosanol from sugarcane wax [J]. *Food Ferment Ind*, 2007, 33(2): 82-84.
- [12] Taylor JC, Rapport L, Lockwood GB, *et al.* Octacosanol in Human Health [J]. *Nutrition*, 2003, 19: 192-195.
- [13] 张相年, 沈鸿刚, 李贤文, 等. 含二十八烷醇的高碳醇少量制备[J]. *中国医药卫生杂志*, 2002, 33(3): 112-113.
Zhang XN, Shen HG, Li XW, *et al.* Preparation of alkanols mixture containing octacosanol [J]. *Chin J Pharma*, 2002, 33(3): 112-113.
- [14] 许仁溥. 米糠蜡制取高纯度二十八醇研究[J]. *粮食与油脂*, 2002, (9): 4-5.
Xu RP. Isolation and purification of high purity octacosanol from bran-wax [J]. *J Cereals Oils*, 2002, (9): 4-5.
- [15] 霍艳荣, 高前欣, 吴峰华, 等. 响应面法优化超临界CO₂萃取蔗皮二十八烷醇工艺[J]. *林产化学与工业*, 2009, 29(6): 73-77.
Huo YR, Gao QX, Wu FH, *et al.* Optimization for Supercritical CO₂ Extraction of Octacosanol from Sugar-cane Skin with Response Surface Methodology [J]. *Chem Ind Forest Prod*, 2009, 29(6): 73-77.
- [16] Ou SY, Zhao J, Wang Y, *et al.* Preparation of octacosanol from filter mud produced after sugarcane juice clarification [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2012, (45): 295-298.
- [17] 刘方波, 王兴国. 分子蒸馏技术分离米糠活性物质二十八烷醇的研究[J]. *中国油脂*, 2006, 31(11): 50-52.
Liu FB, Wang XG. Separation of octacosanol by molecular distillation [J]. *China Oils Fats*, 2006, 31(11): 50-52.
- [18] Chen F, Wang ZF, Zhao GH, *et al.* Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation [J]. *J Food Eng*, 2007, 79: 63-68.
- [19] 许松林. 从蜂蜡提取的高级脂肪伯醇混合物及分离提纯方法[P]. 中国专利: 1450041, 2003-10-22.
Xu SL. Isolation and purification methods of higher fatty primary alcohol mixture from the beewax [P]. Chinese Patent: 140041, 2003-10-22.
- [20] 顾志伟, 毛佳, 黄少烈. 米糠蜡在超声条件下制备二十八烷醇的研究[J]. *中国油脂*, 2008, 33(6): 54-57.
Gu ZW, Mao J, Huang SL. Ultrasonic-assisted preparation of octacosanol from rice bran wax [J]. *China Oils Fats*, 2008, 33(6): 54-57.
- [21] Marrero Delange D, Gonzalez Bravo L. Trace determination of 1-octacosanol in rat plasma by solid-phase extraction with Tenax GC and capillary gas chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2001, 762: 43-49.
- [22] Jung DM, Lee MJ, Yoon SH, *et al.* A Gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometric analysis of policosanols in commercial vegetable oils [J]. *J Food Sci*, 2011, 76(6): 891-899.
- [23] Haima D, Berríos M, Valenzuelac A, *et al.* Trace quantification of 1-octacosanol and 1-triacontanol and their main metabolites in plasma by liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2009, 877: 4154-4158.
- [24] 张晶, 王立媛, 汤均, 等. 保健食品中二十八烷醇的气相色谱检验[J]. *中国卫生检验*, 2012, 22(3): 461-463.
Zhang J, Wang LY, Tang J, *et al.* Determination of octacosanol in health food by GC-FID [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 22(3): 461-463.
- [25] 陈芳, 闫红, 蔡同一. 气象色谱法测定糠蜡提取物中的二十八烷醇和三十烷醇[J]. *食品科学*, 2003, 24(4): 119-121.
Chen F, Yan H, Cai TY. Quantitative analysis of octacosanol and tricontanol in extracts of higher fatty alcohols by GC [J]. *Food Sci*, 2003, 24(4): 119-121.
- [26] 雷根虎, 卫引茂, 张勇, 等. 二十八烷醇的毛细管气相色谱分析方法的研究[J]. *全国生物医药色谱学术交流会论文集*, 2007, 134-135.
Lei GH, Wei YM, Zhang Y, *et al.* Study on the analysis method of Capillary gas chromatography of octacosanol [J]. *Proc National Biomed Chromatogr Sympo*, 2007, 134-135.
- [27] 赵静, 薛晓峰. 超高效液相色谱技术在食品与药品分析中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012.
Zhao J, Xue XF. The application of ultra-high-performance liquid chromatography in Food and Drug analysis [M]. Beijing: China Light Industry Press. 2012.
- [28] 王储炎, 范涛, 吴传华, 等. 二十八烷醇的研究进展及其在食品中的开发应用[J]. *农业工程技术(农产品加工)*, 2007, 12: 14-16.
Wang CY, Fan T, Wu CH, *et al.* Research advance in Octacosanol and its application in food development [J]. *Agr Engin Technol (Agricultural Product Processing)*, 2007, 12: 14-16.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



李琴梅, 工程师, 主要研究方向为食品工厂生产工艺设计及产品研究。

E-mail: zflqm1978@126.com