

超声辅助提取美洲大蠊药渣残油及其制备生物柴油的研究

张锐^{1*}, 刘建群¹, 舒积成¹, 王芳², 杨明¹

¹江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室; ²江西中医药大学药学院, 南昌 330004

摘要: 为探索美洲大蠊药渣的综合利用的新途径, 以美洲大蠊药渣为原料, 石油醚为提取溶剂, 通过正交设计优化超声辅助提取工艺条件, 考察超声功率、提取时间、料液比和提取次数对残油提取率的影响。对制备的残油, 进一步以硫酸作为催化剂, 与甲醇进行酯交换反应制备生物柴油, 通过正交设计优化制备工艺条件, 考察反应温度、反应时间、油醇比和催化剂用量对转化率的影响。美洲大蠊药渣残油的最佳提取工艺条件为: 超声波功率 300 W、提取时间 0.5 h、料液比 1:8、提取次数 4 次。在最佳提取工艺条件下, 得油率可达 24.25%。生物柴油的最佳制备工艺条件为: 反应温度为 65 °C、反应时间 2.5 h、油醇比为 1:5 mol/mol、催化剂用量为 1.5%。转化率可达 94.37%。

关键词: 中药药渣, 综合利用; 美洲大蠊; 油脂; 生物柴油

中图分类号: X712

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.1.022

Ultrasonic-assisted Extraction of Residual Oil from *Periplaneta americana* Discards and Preparation of Biodiesel

ZHANG Rui^{1*}, LIU Jian-qun¹, SHU Ji-cheng¹, WANG Fang², YANG Ming¹

¹JiangXi University of Traditional Chinese Medicine, Modern Preparation of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education; ²JiangXi University of Traditional Chinese Medicine, Department of Pharmacology, Nanchang 330004, China

Abstract: The purpose of this study was to explore the new way of comprehensive utilization of *Periplaneta americana* discards. With *P. americana* discards as raw material and petroleum ether as extraction solvent, the process conditions of ultrasonic-assisted extraction of residual oil were optimized by orthogonal test. The effect of ultrasonic power, extraction duration, liquid to solid ratio and times of extraction on yield of residual oil were investigated. Furthermore, the oil was prepared using sulphuric acid as catalyzer through reaction of ester exchange with methanol, the preparation conditions were optimized through orthogonal experiment, and the effects of reaction temperature, reaction time, molar ratio of methanol to oil and catalyst amount on oil conversion rate were investigated. The results showed that the optimal extraction conditions of oil were obtained as follows: ultrasonic power of 300 W, extraction duration of 0.5 h, solid to liquid ratio of 1:8 and extracting for 4 times. Under the optimal extraction conditions, the yield of oil reached 24.25%. The optimal transesterification conditions were: reaction temperature of 65 °C, reaction time of 2.5 h, molar ratio of oil to methanol of 1:6, catalyst amount 1.5% of oil weight. Under these conditions, the oil conversion rate was up to 94.37%.

Key words: discards of herbal medicine; comprehensive utilization; *Periplaneta americana*; oil; biodiesel

美洲大蠊为蜚蠊科昆虫美洲蜚蠊 *Periplaneta americana* (Linnaeus) 的干燥全体, 已被湖南、云南、福建、山东等四省的中药材标准所收载, 是目前使用量最大的虫类中药材, 生产康复新液、肝龙胶囊、心脉隆注射液、消癥益肝片等药品的中间体均来自美

洲大蠊的乙醇提取物。其中康复新液作为年销售额过亿元的中药大品种, 年需求量巨大, 与之相配套, 国内已有 2 家通过国家 GAP 认证的美洲大蠊养殖基地^[1]。但伴随着我国中药产业的迅速发展, 中药材提取后的药渣后处理(再利用)问题也日益突出。如何减少中成药生产活动对环境的影响和更好利用有限资源, 成为必须面对的重大课题^[2]。

美洲大蠊药渣中所含的油脂、甲壳素、蛋白质等都是可供再利用的宝贵资源^[3]。本课题组前期研

收稿日期: 2016-06-12 接受日期: 2016-07-27

基金项目: 江西省卫生厅中医药科技计划(2015B043); 国家自然科学基金(81560579)

* 通讯作者 Tel: 86-013870071355; E-mail: work037@sohu.com

究表明,美洲大蠊油脂中含有大量的油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸^[4],脂肪酸比例非常理想,并且从现有的试验数据来看,美洲大蠊油脂并不存在安全性问题^[5],但是受传统饮食观念的限制,短期内国内还不具有将其开发为食用油的前景。因此,本课题组认为制备成生物柴油是对美洲大蠊药渣油脂大规模再利用目前最为可行的方案。这既符合我国发展生物柴油产业的“不与民争粮”、“不与粮争地”的基本国策。同时也是因为美洲大蠊药渣来源单一且不含水份,相比于从地沟油中提取生物柴油,不需要过多的前处理步骤,更适于产业化。

在构建药渣-油脂-生物柴油的昆虫药渣资源转化的新模式的同时,为兼顾今后对美洲大蠊油脂所具有免疫增强^[6]及抗菌^[7]等活性功能的开发,本研究选择了提取温度低的超声波提取用于美洲大蠊药渣残油的提取方式,并结合目前最常用的酸催化酯交换法制备生物柴油^[8]。研究结果可为美洲大蠊药渣的综合利用提供新的途径,也为昆虫转化非粮生物质能源提供实例。

1 仪器与试剂

1.1 药材与试剂

美洲大蠊药渣:由湖南科伦制药有限公司岳阳分公司提供。石油醚(60~90℃)、甲醇、浓硫酸等试剂,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

XY-3000BF 型电子天平(常熟市幸运电子设备有限公司);BS224s 型电子天平(德国赛多利斯公司);XL-600B 型中草药粉碎机(永康市小宝电器有

限公司);HH-4 水浴锅(金坛市晨阳电子仪器厂公司)。GZX-9140MBE 数显鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂);PS-60AL 型可调功率超声波清洗机(深圳市科洁超声科技有限公司);SHZ-D 循环式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣仪器有限公司);7890A 型气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)。

2 实验方法

2.1 美洲大蠊药渣残油的提取工艺研究

2.1.1 美洲大蠊药渣残油的提取

将美洲大蠊药渣置烘箱中 60℃ 干燥至质量恒定,称取一定量的药渣,按比例加入一定量提取溶剂石油醚,在一定超声波功率、提取时间、料液比、提取次数等条件下提取美洲大蠊药渣残油。提取结束后将提取液过滤,滤液经旋蒸除溶剂后干燥称重,计算美洲大蠊药渣残油得率。美洲大蠊药渣残油得率 = 美洲大蠊药渣残油的质量/美洲大蠊药渣粉的质量 × 100%。

2.1.2 单因素实验考察

考察影响美洲大蠊残油提取率四个主要因素(超声波功率、提取时间、料液比和提取次数)。由于美洲大蠊虫体在制备为提取物前已经进行过粉碎,因此对药渣的粉碎度不做考察。

2.1.3 正交实验设计

以美洲大蠊药渣残油的提取率为指标,选用正交试验法确定超声波功率、提取次数、提取时间、料液比的最佳值。根据单因素预实验结果按照 $L_9(3^4)$ 进行正交试验的因素、水平设计,见表 1。

表 1 美洲大蠊药渣残油提取正交实验因素水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal test for the extraction of residual oil

水平 Level	因素 Factor			
	A 超声功率 Ultrasonic power (W)	B 提取时间 Extraction duration (h)	C 料液比 Solid to liquid ratio (g/mL)	D 提取次数 Times of extraction (n)
1	250	0.5	1:8	2
2	300	1	1:10	3
3	350	1.5	1:12	4

2.2 美洲大蠊生物柴油的制备工艺研究

2.2.1 酸催化法制备美洲大蠊生物柴油

美洲大蠊残油与一定量的甲醇混合后加入反应器中,加入一定量的催化剂浓硫酸,恒温回流一定时间,反应液静置分层,取上层溶液用旋转蒸发仪回收

甲醇后加入水水洗,用乙醚提取 4 次,静置分层后取乙醚层,加入无水硫酸钠干燥后回收乙醚,减压蒸馏后得生物柴油。并计算生物柴油转化率,转化率 = 反应所得产物中甲酯质量/理论上应得甲酯质量 × 100%。每组实验重复 3 次。

2.2.2 单因素实验考察

考察影响生物柴油转化率的四个主要因素(反应温度、反应时间、油醇比和催化剂用量)。

2.2.3 正交实验设计

以转化率为指标,选用正交实验法确定油醇比、反应时间、反应温度和催化剂用量的最佳值。根据

单因素预实验结果按照 $L_9(3^4)$ 进行正交实验的因素、水平设计,见表2。

2.3 数据分析

正交试验中每组实验重复3次,结果使用SPSS统计软件进行统计学方差分析, $\alpha=0.05$ 。

表2 美洲大蠊生物柴油制备的正交实验因素水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal test for the preparation of biodiesel

水平 Level	因素 Factor			
	A 反应温度 Reaction temperature (°C)	B 反应时间 Reaction time (h)	C 油醇比 Molar ratio of methanol to oil	D 催化剂用量 Catalyst amount (%)
1	60	1.5	1:5	1.5
2	65	2	1:6	2
3	70	2.5	1:7	2.5

3 结果与分析

3.1 美洲大蠊药渣残油的提取工艺研究

3.1.1 单因素实验考察

单因素试验结果见图1,料液比和提取次数与

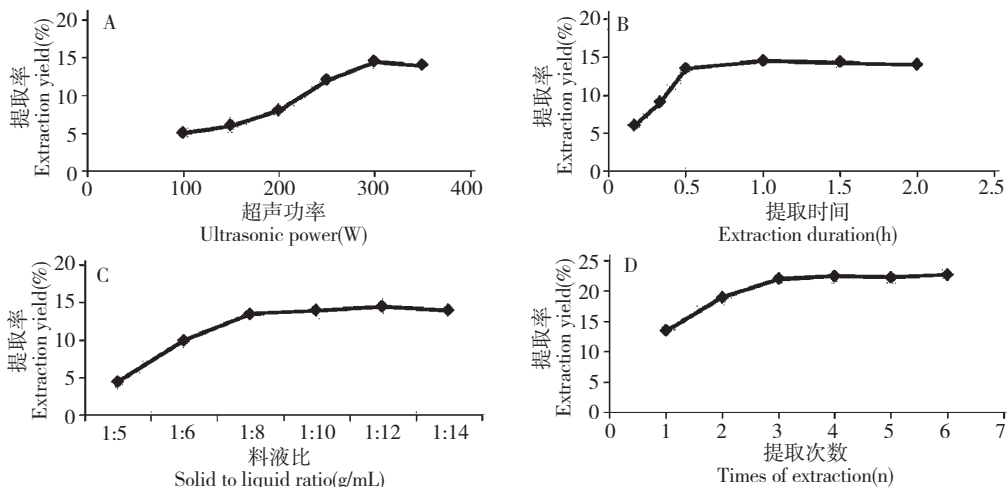


图1 超声功率(A)、提取时间(B)、料液比(C)和提取次数(D)对残油提取得率的影响

Fig. 1 Effect of ultrasonic power (A), extraction duration (B), solid to liquid ratio (C) and times of extraction (D) on the extraction yield of residual oil

3.1.2 正交实验

实验结果、极差和方差分析见表3及表4。

由表3极差分析结果显示影响美洲大蠊药渣残油的提取因素的主次顺序为 $R_D > R_A > R_C > R_B$, 即提取次数 > 超声功率 > 料液比 > 提取时间。最佳组合为 $A_2B_2C_3D_3$, 即超声功率为300 W、提取时间1.0 h、料液比为12 mL/g、提取次数为4次时提取效果

残油得率呈正相关,料液比超过1:8和提取次数超过3次后提取率曲线接近平直。超声功率超过300W、提取时间超过1h后与残油得率呈负相关,可能因为超声引起的热效应的累积,破坏了油脂,造成得率下降。

最好。方差分析结果,超声功率与提取次数两因素对提取率的影响都达到显著水平,具有统计学意义($P < 0.01$),结果见表4。但考虑到实际生产的可行性(效率、节能、减排等因素),所以美洲大蠊药渣残油的最佳提取工艺拟定为:超声波功率300 W、提取时间0.5 h、料液比1:8、提取次数4次。

表 3 美洲大蠊药渣残油提取正交实验结果

Table 3 The results and range analysis of orthogonal test for the extraction of residual oil

实验号 No.	A	B	C	D	提取率 Extraction yield (%)		
1	1	1	1	1	19.76	18.59	19.22
2	1	2	2	2	23.39	22.15	22.48
3	1	3	3	3	23.94	23.45	23.03
4	2	1	2	3	24.96	24.14	24.40
5	2	2	3	1	22.31	22.96	22.31
6	2	3	1	2	24.47	24.30	23.28
7	3	1	3	2	23.33	23.51	23.03
8	3	2	1	3	23.25	24.33	23.61
9	3	3	2	1	21.51	21.91	21.08
Ij	21.78	22.33	22.31	20.92			
IIj	23.68	22.98	22.74	23.33			
IIIj	22.69	22.85	23.10	23.90			
Rj	1.90	0.65	0.79	2.98			

表 4 方差分析

Table 4 Variance analysis

方差来源 Sources of variation	离差平方和 SS	自由度 df	方差 variance	F	P	显著性 Significant
A	16.356	2	8.178	33.050	9.425 E-07	<0.01
B	2.615	2	1.308	5.285	0.016	
C	2.978	2	1.489	6.018	0.010	
D	40.245	2	20.123	81.324	9.681 E-10	<0.01
误差	4.454	18	0.247			

3.1.3 验证实验

按照最佳工艺条件对美洲大蠊药渣残油的正交试验进行最后的验证性试验。结果见表 5。由表 5 可知验证试验的结果为 24.25%。按照中国药典 2015 年版四部 2201 浸出物测定法项下挥发性醚浸出物测定法测定,美洲大蠊药渣残油含量为 24.06%,说明本提取工艺提取已达完全。最终确定超声提取美洲大蠊药渣残油的最佳工艺条件为:石油醚为提取溶剂、超声波功率 300 W、提取时间 0.5 h、料液比 1:8、提取次数 4 次。

3.2 美洲大蠊生物柴油的制备工艺研究

3.2.1 单因素实验考察

单因素试验结果见图 2,其中反应温度和油醇比对转化率的影响均表现为先升后降,反应温度到达 70 °C 已略高于甲醇的沸点,使得气相中甲醇含量

表 5 验证实验结果

Table 5 Results of validation test

试验号 No	提取率 Extraction yield (%)
1	23.77
2	24.72
3	24.26
均值	24.25

增加而液相中甲醇含量减少,最终导致转化率下降。油醇比超过 1:6 后转可能由于甲醇量的增加导致对催化剂的稀释效应增加使得转化率下降。反应时间与催化剂用量与转化率呈正相关,但转化率曲线在反应时间 2 h、催化剂用量 2% 后趋于平直。

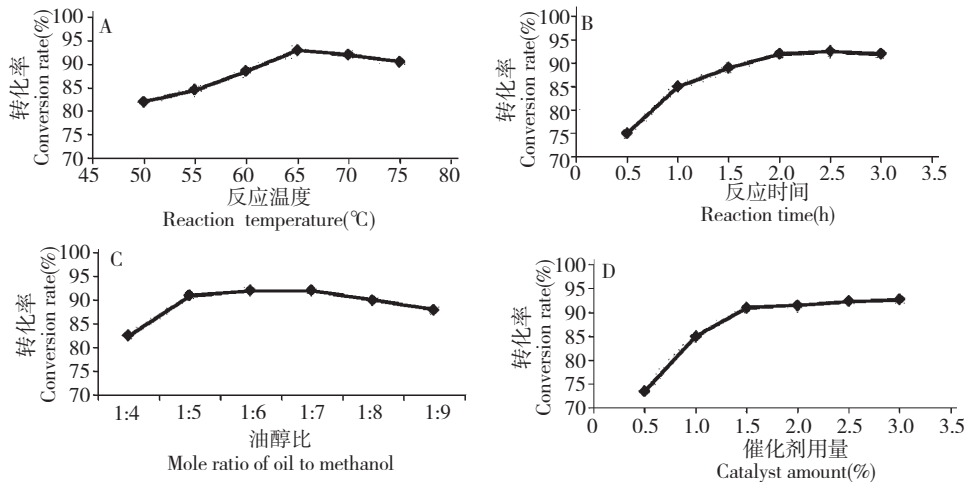


图2 反应温度(A)、反应时间(B)、油醇比(C)和催化剂用量(D)对转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature (A), reaction time (B), molar ratio of methanol to oil (C) and catalyst amount (D) on oil conversion rate

3.2.2 正交实验

转化率的实验结果、极差和方差分析见表6及表7。

由表6极差分析结果显示影响美洲大蠊药渣残油的提取因素的主次顺序为 $R_A > R_B > R_D > R_C$, 即反应温度 > 反应时间 > 催化剂用量 > 油醇比。正交设计的最佳组合为 $A_2B_3C_2D_3$, 即反应温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 2.5 h 、油醇比为 $1:7$ 、催化剂用量为 2.5% 时转化率最高。方差分析结果: 反应温度、反应时间对转化率的影响都达到显著水平, 具有统计学意义 ($P < 0.01$); 催化剂用量和油醇比的对转化率影

响不显著, 结果见表7。考虑到实际生产的可行性(效率、节能、减排等因素), 所以美洲大蠊药渣残油制备生物柴油的最佳制备工艺拟定为: 反应温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 2.5 h 、油醇比为 $1:5$ 、催化剂用量为 1.5% 。

3.2.3 验证实验

按照拟定的最佳工艺条件对美洲大蠊药渣残油制备生物柴油的正交试验进行最后的验证性试验, 结果见表8。由表8可知验证试验的结果为平均转化率 94.37% 。

表6 美洲大蠊生物柴油制备的正交实验结果

Table 6 The results and range analysis of orthogonal test for the preparation of biodiesel

实验号 No	A	B	C	D	转化率 Conversion rate (%)		
1	1	1	1	1	85.26	87.12	85.89
2	1	2	2	2	89.42	89.39	89.47
3	1	3	3	3	90.44	91.94	90.26
4	2	1	2	3	92.25	93.45	92.32
5	2	2	3	1	93.71	92.71	93.74
6	2	3	1	2	93.65	94.86	93.33
7	3	1	3	2	91.37	90.97	91.05
8	3	2	1	3	93.88	91.86	93.57
9	3	3	2	1	94.17	92.31	94.72
Ij	88.80	89.96	91.05	91.07			
IIj	93.34	91.97	91.94	91.50			
IIIj	92.65	92.85	91.80	92.22			
Rj	4.54	2.89	0.90	1.15			

表 7 方差分析

Table 7 Variance analysis

方差来源 Sources of variation	离差平方和 SS	自由度 df	方差 variance	F	P	显著性 Significant
A	107.753	2	53.876	80.558	1.045 E-09	<0.01
B	39.460	2	19.730	29.501	2.084 E-06	<0.01
C	4.179	2	2.090	3.124	0.068	
D	6.063	2	3.032	4.533	0.025	
误差	12.038	18	0.669			

表 8 验证试验结果

Table 8 Results of validation test

实验号 No.	转化率 Conversion rate (%)
1	93.12
2	95.12
3	94.86
均值	94.37

4 结论

美洲大蠊嗜食油脂,即使在经过乙醇提取后,其药渣中仍含有大量油脂。以其为原料提取油脂,不仅成本低廉而且量大。通过对影响油酯提取效率 4 个因素的考察并通过正交实验,得出美洲大蠊药渣残油的最佳提取工艺条件为,超声波功率 300 W、提取时间 0.5 h、料液比 1:8、提取次数 4 次,得油率可达 24.25%。进而通过单因素考察和正交实验也优选出了生物柴油的最佳制备工艺,条件为反应温度为 65 ℃、反应时间 2.5 h、油醇比为 1:5、催化剂用量为 1.5%,转化率可达 94.37%。研究表明,美洲大蠊药渣可作为一种制备生物柴油的新资源进行再利用。

参考文献

1 Xichang, Sichuan; the world's largest cockroach breeding base. *Modern Market, Business Ed* (现代营销, 经营版),

2013, 2:7.

- Duan JA(段金厥), Su SL(宿树兰), Guo S(郭盛), *et al.* Production of castoff from process in Chinese materia medica resources industrialization as well as resource utilization strategies and modes. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2013, 44:2787-2797.
- Zhou Q(周琼). New use of *Periplaneta americana* L. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University (福建农林大学), PhD. 2008.
- Mei M(梅明), Li N(李楠), Zou JB(邹俊波), *et al.* Effects of different pretreatment methods on *Periplaneta americana* oil compounds by GC-MS. *Chin Med J Res Prac* (现代中药研究与实践), 2014, 28(2):27-30.
- Wang PF(王鹏飞), XU RC(许润春), Li JW(李江维), *et al.* The acute toxicity and the antagonism to protect liver injury of the *Periplaneta americana* oil. *Chin Med J Res Prac* (现代中药研究与实践), 2015, 29(6):34-36.
- Huang HP(黄厚聘), Cheng CF(程才芬), Lin WQ(林文琴), *et al.* Effect of *Periplaneta americana* oil on immune response in mice. *Chin Med J Pharm Clin* (中药药理与临床), 1985, 1:160-161.
- Wang K(王奎), Feng S(冯颖), He Z(何钊), *et al.* Study on two antimicrobial monoglycerides of *Periplaneta americana* L. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2013, 24:2102-2103.
- Zhang PB(张萍波), Han QJ(韩秋菊), Fan MM(范明明), *et al.* Progresses in study on the mechanism of transesterification for biodiesel fuel. *Petro Tech* (石油化工), 2012, 41:1081-1086.