

张利亚,刘霞,张佩. 小麦秸秆木醋液成分及抑菌效果研究[J]. 江苏农业科学,2020,48(18):219-222.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.18.044

小麦秸秆木醋液成分及抑菌效果研究

张利亚¹, 刘霞¹, 张佩²

(1. 河南博顿生物科技有限公司, 河南郑州 450001; 2. 河南水文水资源局, 河南郑州 450000)

摘要:通过低温热解小麦秸秆得到粗木醋液,再减压蒸馏制得精制木醋液,采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对粗木醋液、精制木醋液进行成分分析。结果表明,精制木醋液成分种类减少,枯草芽孢杆菌、大肠杆菌、青枯雷尔氏菌、痤疮丙酸杆菌、表皮葡萄球菌、草酸青霉菌等菌种的抑制试验表明,粗木醋液和精制木醋液均有良好的抑菌效果,粗木醋液的抑菌能力比精制木醋液好。

关键词:小麦秸秆;木醋液;GC-MS;成分分析;抑菌

中图分类号:S188 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)18-0219-04

木醋液是木材等生物质在高温热解时产生的烟气冷凝后的液体,其主要成分是水、醋酸,还含有醇类、酸类、酚类等 200 多种有机物和钙(Ca)、铁(Fe)、钾(K)、钠(Na)、镁(Mg)等微量元素^[1-2]。木醋液成分种类复杂多样,用途广泛,经加工可作为天然酸度剂改良碱性土壤;其中的有机物小分子经过植物叶面细胞吸收,能合成酶、生长激素等,可为植物提供一定的物质基础,因此可制成植物叶面肥^[3];其中的酸性物质对家禽牲畜的食欲有刺激作用,有利于动物消化吸收,可作为动物饲料添加剂;此外,木醋液可与氨气等臭气发生反应,起到杀菌除臭的作用^[4-5]。粗木醋液含有焦油和许多其他颗粒杂质等物质,需要精制后才能利用。精制木醋液含有有机酸类、酚类等有效成分,可应用于农业、医药、杀菌等^[6-7]。

目前,对精制前后的小麦秸秆木醋液的抑菌活性方面的报道较少,尤其是对人体致病菌抑菌效果的研究。因此,本研究以小麦秸秆粗木醋液、精制木醋液为研究对象,分析其抑菌活性的变化,以期为木醋液的开发利用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 木醋液的制备

小麦秸秆木醋液样本采自河南省卫辉市。将

干燥造粒好的小麦秸秆放入低温炭化炉,于 240 ℃、隔绝空气的条件下热解,产生的气体利用冷凝装置处理,收集烟气的冷凝液即为粗木醋液。粗木醋液的精制采用减压蒸馏装置(1 000 mL),在真空度为 0.09 MPa、回流比为 2 的条件下回收温度为 60 ℃以下的液体,得精制木醋液备用。

1.2 理化性能测试方法

试液密度采用密度瓶测定;pH 值用 ATC 型号便携式 pH 测试笔测定,测定精度为 0.01;有机酸含量用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液测定,并折算成醋酸的质量分数。

1.3 GC-MS 测定方法

气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)测定前将样品进行除水处理:分别取各样品 5 mL,加入正己烷 100 mL,再加入无水硫酸镁干燥剂进行干燥,静置 12 h,抽滤,将滤液装入进样瓶中待测。

色谱条件:色谱柱为 RTX-WAX 石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);色谱柱箱程序升温至 40 ℃保持 4.5 min,以 20 ℃/min 升温至 120 ℃并保持 18 min,再以 60 ℃/min 升温至 230 ℃并保持 18 min;以氦气(99.999%)为载气,流速为 1.54 mL/min。

质谱条件:电子轰击离子源(EI);电子能量 70 eV;传输线温度 230 ℃;离子源温度 200 ℃;检测电压 0.85 kV;质量扫描范围(m/z)30~500;溶剂截流:0.5 min;记录 1.0~55.0 min 信号。

1.4 小麦秸秆木醋液的抑菌试验

1.4.1 供试菌种与培养基

1.4.1.1 供试菌种 枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、

收稿日期:2019-10-18

作者简介:张利亚(1971—),男,河南郑州人,高级工程师,主要从事生物质综合利用研究。E-mail:biocoal@126.com。

通信作者:刘霞,硕士,主要从事生物质能源化利用技术相关研究。
E-mail:285660187@qq.com。

大肠杆菌(*Escherichia coli*)、青枯雷尔氏菌(*Ralstonia solanacearum*)、疮疮丙酸杆菌(*Propionibacterium acnes*)、表皮葡萄球菌(*Staphylococcus epidermidis*)、草酸青霉(*Penicillium oxalicum*)。

1.4.1.2 培养基 牛肉膏蛋白胨培养基用于培养枯草芽孢杆菌、大肠杆菌、表皮葡萄球菌,马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)培养基用于培养青枯雷尔氏菌、草酸青霉,硫乙醇酸盐培养基用于培养疮疮丙酸杆菌。

1.4.2 菌悬液制备 将活化好的斜面菌种用10 mL 无菌水冲洗至90 mL 液体培养基中,置于振荡培养箱(28 ℃、120 r/min)中培养36 h,用无菌水配成浓度为 1×10^8 CFU/mL的菌悬液,待用。

1.4.3 试验方法 (1)将直径11 mm的滤纸浸泡于供试样品和蒸馏水(对照)中,高压灭菌、冷却后备用。(2)用涂布方式分别转接0.1 mL不同菌种的菌悬液于平板中,然后取3片已灭菌的滤纸片平铺在培养基上,每组试验作3个平行。疮疮丙酸杆菌为厌氧菌,在转接时应增加接种量(本试验增加0.3 mL接种量),且在接种后密封保存。将平板正面向上,置于35 ℃培养箱中静置培养,72 h后测量抑菌圈直径。

抑菌圈试验判定标准:抑菌圈直径 >30 mm,高度抑制; 20 mm $<$ 抑菌圈直径 ≤ 30 mm,强抑制; 15 mm $<$ 抑菌圈直径 ≤ 20 mm,中度抑制; 12 mm $<$ 抑菌圈直径 ≤ 15 mm,弱抑制; ≤ 12 mm不抑制。

2 结果与分析

2.1 粗木醋液和精制木醋液理化性能分析

如表1所示,精制木醋液在颜色和气味上较粗木醋液均有较大改善,且密度、pH值、有机酸含量与粗木醋液相比也发生变化,这主要是因为减压蒸馏后木醋液中的一些重组分——溶解焦油、粉尘颗粒等杂质均留在釜底液中,醋酸等轻组分被蒸馏出。

表1 小麦秸秆木醋液基本参数

理化性质	密度 (g/cm ³)	pH值	气味	有机酸含量 (%)	颜色
粗木醋液	1.016	2.76	浓烟熏味	8.9	深褐色
精制木醋液	1.004	2.15	淡烟熏味	7.5	淡黄色

2.2 粗木醋液和精制木醋液成分分析

结合图1、表2可以看出,粗木醋液的成分主要包括甲醇、环戊醛、乙酸、丙酸、丁酸、5-甲基-2-

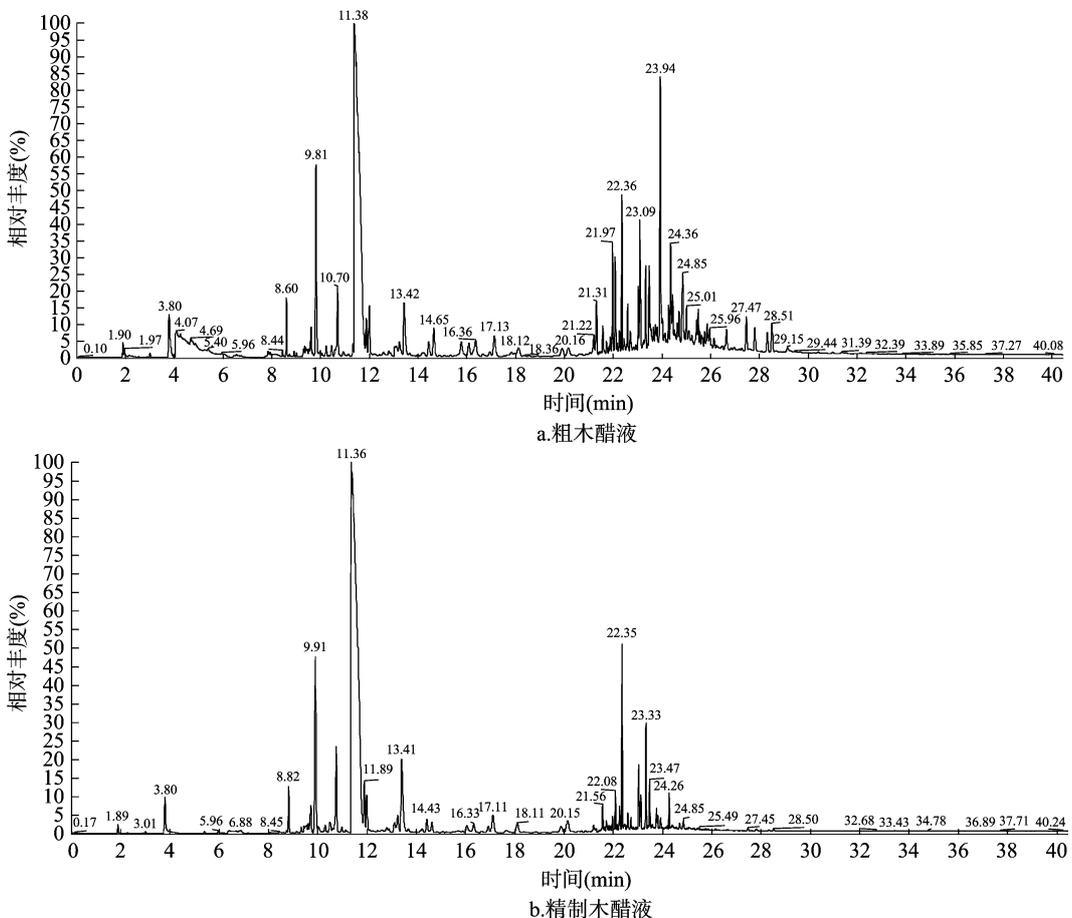


图1 小麦秸秆木醋液的GC-MS图谱

表 2 小麦秸秆粗木醋液和精制木醋液主要成分

序号	粗木醋液		精制木醋液	
	保留时间(min)	主要成分	保留时间(min)	主要成分
1	3.80	甲醇	3.80	甲醇
2	8.60	环戊醛	8.82	环戊醛
3	9.81	1-甲基-2-醇乙醛	9.91	1-甲基-2-醇乙醛
4	11.38	乙酸	11.36	乙酸
5	13.42	丙酸	13.41	丙酸
6	14.65	5-甲基-2-糠醛		
7	16.36	丁酸	16.33	丁酸
8	17.13	2-呋喃甲醇	17.11	2-呋喃甲醇
9	21.31	3-甲基-1,2-环戊二酮		
10	21.97	2-甲氧基苯酚		
11	23.09	木焦油醇	23.33	木焦油醇
12	23.94	愈创木酚	23.94	愈创木酚
13	24.36	2-甲氧基苯酚	24.26	2-甲氧基苯酚
14	24.85	4-甲基苯酚		
15	25.01	3-甲基苯酚		
16	25.96	2,6,-二甲氧基苯酚		
17	28.51	邻苯二酚		

糠醛、3-甲基-1,2-环戊二酮、愈创木酚、4-甲基-苯酚等 17 种物质。精制木醋液保留了醋酸等主要组分,去除了 5-甲基-2-糠醛有害杂质,酚类减少了 4-甲基苯酚、3-甲基苯酚、2,6,-二甲氧基苯酚、邻苯二酚,保留了愈创木酚和 2-甲氧基苯酚,其中愈创木酚具有很好的杀菌作用。

2.3 抑菌试验

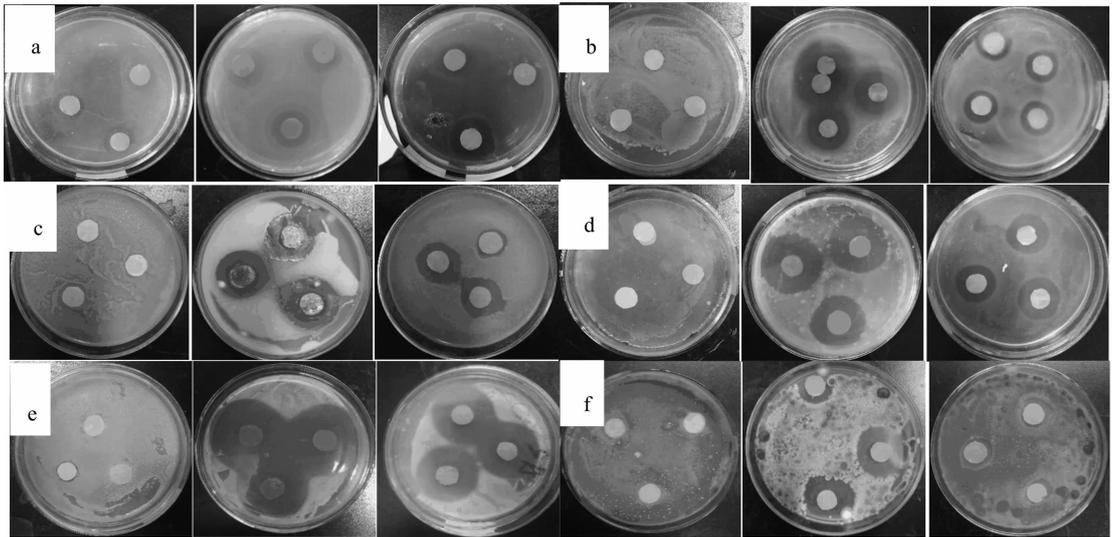
对粗木醋液和精制木醋液进行了抑菌试验,由图 2、表 3 可以看出,粗木醋液、精制木醋液对试验菌种均有一定的抑制作用。粗木醋液对枯草芽孢杆菌、大肠杆菌、青枯病病原菌、痤疮丙酸杆菌、表皮葡萄球菌、草酸青霉的平均抑菌圈直径分别为 24.3、24.6、35.6、26.3、30.7、25.3 mm,高于精制木醋液的抑菌圈直径 20.0、18.3、34.0、20.4、23.6、18.3 mm。粗木醋液和精制木醋液均对青枯雷尔氏原菌表现出高度抑制,粗木醋液对表皮葡萄球菌也表现出高度抑制,对其余 4 种菌种表现为强抑制作用。精制木醋液对枯草芽孢杆菌、痤疮丙酸杆菌、表皮葡萄球菌表现为强抑制作用,对大肠杆菌和草酸青霉表现为中度抑制作用。其中表皮葡萄球菌和痤疮丙酸杆菌为人体致病菌,表皮葡萄球菌喜欢寄生在人体脚趾部位,分解脚部死皮等引起脚臭,痤疮丙酸杆菌是引起青少年痤疮的主要病菌。木醋液对这 2 种人体致病菌的强抑制作用,可为木醋

液在化妆品、医药方面的进一步开发提供一定的理论基础。

木醋液的主要成分是醋酸,醋酸也是生活中常用的杀菌物质,高海霞等研究表明,木醋液的抑菌活性可能是酸类和酚类的共同作用^[8-9];王海英等研究表明,愈创木酚有抑菌作用^[10]。通过减压蒸馏处理的精制木醋液成分变化最大的是酚类,主要有 4-甲基苯酚、3-甲基苯酚等酚类的减少和愈创木酚含量的下降,木醋液的抑菌活性也有所降低。因此,笔者推测木醋液的抑菌作用可能和酚类有关,并猜测愈创木酚含量降低可能是精制木醋液抑菌活性下降的一个主要原因,具体原因还需要进一步试验研究。综上所述,通过减压蒸馏法处理的精制木醋液,可以改善木醋液的外观,提高木醋液被接受的程度,但是减压蒸馏也会造成木醋液部分有效成分的丢失,对木醋液的抑菌效果产生一定的影响。因此,如何最大程度地兼顾木醋液的外观和抑菌效果,还需要进一步的研究。

3 结论

小麦秸秆粗木醋液和精制木醋液的成分分析结果表明,精制木醋液成分减少,特别是酚类物质减少较多。抑菌活性研究结果表明,精制木醋液抑菌活性不如粗木醋液,表明木醋液的抑菌作用和酚



a.大肠杆菌; b.枯草芽孢杆菌; c.疮疮丙酸杆菌; d.表皮葡萄球菌; e.青枯病原菌; f.草酸青霉
每种菌的3幅图从左往右依次为对照、粗木醋液、精制木醋液处理

图2 小麦秸秆木醋液对细菌和霉菌的抑制效果

表3 木醋液的平均抑菌圈直径

mm

种类	枯草芽孢杆菌	大肠杆菌	青枯雷尔氏菌	疮疮丙酸杆菌	表皮葡萄球菌	草酸青霉
对照	0	0	0	0	0	0
粗木醋液	24.3	24.6	35.6	26.3	30.7	25.3
精制木醋液	20.0	18.3	34.0	20.4	23.6	18.3

类有很大关系,其中愈创木酚很可能是主要的抑菌成分。木醋液对枯草芽孢杆菌、大肠杆菌、青枯雷尔氏菌、疮疮丙酸杆菌、表皮葡萄球菌、草酸青霉有良好的抑菌性,表明其具有广谱抗菌性。因此木醋液在农业、医药方面有很大的研究前景,特别是在人体医药上的潜力,可为木醋液的研发提供新的方向。

参考文献:

- [1] 闫钰,陆鑫达,李恋卿,等. 秸秆热裂解木醋液成分及其对辣椒生长及品质的影响[J]. 南京农业大学学报,2011,34(5):58-62.
- [2] 陈萍,朱洪吉,王建刚. 气相色谱质谱法测定木醋液饮料中化学成分[J]. 食品研究与开发,2016,37(15):183-185.
- [3] 席新明,邱凌,邱洪臣,等. 木醋酸-沼液耦合喷施对苹果树病虫害的防治效果[J]. 江苏农业科学,2019,47(4):101-103.
- [4] 文春波,钱发军,任杰. 河南省秸秆资源综合利用现状与对策[J]. 现代农业科技,2011(8):247-248.
- [5] 薛桂新,黄世臣,宋益冬. 木醋液对桃黑根霉抑菌作用和对久保桃保鲜效果的研究[J]. 延边大学学报,2013,35(2):123-130.
- [6] Yatagai M, Nishimoto M, Hori K, et al. Termiticidal activity of wood vinegar, its components and their homologues[J]. Journal of Wood Science, 2002, 48(4):338-342.
- [7] Wu Q M, Zhang S Y, Hou B X, et al. Study on the preparation of wood vinegar from biomass residues by carbonization process[J]. Bioresource Technology, 2015, 179:98-103.
- [8] 高海霞,苏印泉,张强,等. 杜仲叶林枝木醋液化学成分及抑菌活性研究[J]. 西北植物学报,2011,31(10):2106-2112.
- [9] 尉芹,马希汉,郑滔. 核桃壳木醋液的制取、成分分析及抑菌试验[J]. 农业工程学报,2008,24(7):276-279.
- [10] 王海英,杨国亭,任广英,等. 精制蒙古栎和杂木木醋液的抑菌活性成分分析[J]. 广东化工,2012,39(11):14-15.