

赵俭波,陈新萍. 利用碱法和有机溶剂法提取甘草渣木质素[J]. 江苏农业科学,2014,42(2):223-225.

利用碱法和有机溶剂法提取甘草渣木质素

赵俭波,陈新萍

(塔里木大学生命科学学院,新疆阿拉尔 843300)

摘要:以甘草渣为原料,采用碱法和有机溶剂法 2 种方法,用氢氧化钠、氨水、丙酮、乙二醇 4 种溶剂提取木质素,这 4 种溶剂的提取率分别为:17.25%、5.75%、11.54%、12.60%。测定了木质素 FT-IR 光谱图。采用乙酰化法和差示光度法测定了总羟基和酚羟基含量。结果表明:有机溶剂法提取的木质素活性基团含量更高。采用凝胶渗透色谱(GPC)测定了用氢氧化钠和丙酮提取的木质素分子量及分子量分布,分析显示:用丙酮提取的木质素分子量更小、分布更窄。

关键词:甘草渣;木质素;碱法;有机溶剂法

中图分类号: TQ028.9;R284.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2014)02-0223-03

木质素又称木素(lignin),是植物体次生代谢过程中合成的一种天然有机高分子物质,在自然界中的含量仅次于纤维素^[1](1-2)]。木质素结构中存在多种官能团,如甲氧基($-\text{OCH}_3$)、羟基($-\text{OH}$)、羰基($-\text{CO}$)等,它们在木质素中的含量除了与木质素的种类有关外,还与木质素的提取方法有关。木质素结构中的羟基主要有 2 种类型:一种是存在于木质素结构单元苯环上的酚羟基;另一种是木质素结构单元侧链上的脂肪族醇羟基;这些羟基既可以以游离的羟基存在,又可以与其他烷基或芳基连接成醚。正是由于多种官能团的存在,因此木质素能发生多种化学反应,目前国内外已经开发的木质素产品达千余种,主要有合成树脂、胶黏剂、土壤改良剂、农药缓释剂、橡胶补强剂、染料分散剂、水泥减水剂、自由基清除剂等^[2-3],因此木质素在化学化工生产中具有重要的应用价值。

甘草(*Glycyrrhiza* Linn.)属于豆科甘草属灌木状多年生草本植物,是重要的中草药,享有“中草药之王”的美誉。甘草广泛分布于 40°N 左右的干旱、半干旱区域,在我国集中分

布于三北地区(东北、华北和西北),以新疆、甘肃、宁夏和内蒙古为中心产区^[4]。目前对甘草的研究较多集中在药理方面,如提取甘草酸、甘草次酸等的研究或者关于甘草的药理活性机制等方面的研究^[5-6]。

甘草渣是用甘草提取甘草酸或甘草浸膏后的剩余物,目前,甘草渣主要用作生物有机肥、饲料添加剂或者用来提取甘草黄酮^[7]。如果能够利用甘草渣来提取木质素并加以开发利用,特别是用来替代石油化工产品以制备新材料,对于提高甘草渣的附加值有重大意义。本研究选用甘草渣作为原料,采用碱法和有机溶剂法,以氢氧化钠、氨水、丙酮和乙二醇为溶剂从甘草渣中提取木质素,进一步测定木质素官能团的含量、分子量及分子量分布。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

HLC-8320GPC 凝胶渗透色谱仪;Cary 100 紫外-可见分光光度计;FTIR-8400S 傅里叶变换红外光谱仪;电子天平;W2-180SP 旋转蒸发仪;数显鼓风干燥箱;精密酸度计。

72% 硫酸、盐酸、氢氧化钠、氨水均为化学纯,其余试剂均为分析纯;甘草渣由新农甘草有限责任公司提供。

1.2 试验方法

1.2.1 原料的预处理

将甘草渣晾干、除杂、洗净后于 60 °C

收稿日期:2013-06-24

基金项目:塔里木大学校长基金硕士项目(编号:TDZKSS1002)。

作者简介:赵俭波(1982—),男,重庆人,硕士,讲师,研究方向为农业废弃物的回收利用。E-mail:lain_1982@163.com。

[9]白聚川,董占能,张皓东.烟草废弃物的综合利用[J].中国野生植物资源,2007,26(5):41-43.

[10]李德亮,赵瑾,丁颖,等.烟碱的测量方法[J].化学通报,2002,65(3):174-178.

[11]郑奎玲,余丹梅.废弃烟叶的综合利用现状[J].重庆大学学报:自然科学版,2004,27(3):61-64.

[12]张国生,侯广新.烟碱类杀虫剂的应用、开发现状及展望[J].农药科学与管理,2004,25(3):22-26.

[13]李凤芹,郝文辉,孙志忠,等.废烟叶制取草酸的研究[J].黑龙江大学自然科学学报,1996,13(4):107-108.

[14]刘项,徐君龙.利用废次烟叶渣制备活性炭的研究[J].煤炭转化,2004,1(1):64-66.

[15]孙世中,高天荣,赵焱,等.废弃烟叶燃料酒精发酵工艺探索

[J].农业工程学报,2009,25(6):245-247.

[16]孙世中,高天荣,徐锐,等.蓝藻泥与废弃烟叶混合制作有机肥料工艺优化[J].云南师范大学学报:自然科学版,2008,28(5):35-38.

[17]戴玉成,图力古尔.中国东北野生食药真菌图志[M].北京:科学出版社,2007:185.

[18]李殿殿,李志能,林娟.利用废弃烟叶栽培糙皮侧耳初探[J].食用菌学报,2011,18(4):9-11.

[19]彭琛,陈越立.烟草薄片技术应用与研究[J].科技信息,2011,25(19):453.

[20]吴宇航,李思东.造纸法烟草薄片的研究进展[J].广东化工,2012,39(5):90-92.

烘箱中干燥 6 h, 粉碎、过 40 目筛后将干燥的甘草渣在索氏提取器中用体积比 2 : 1 的甲苯 - 乙醇溶液进行抽提, 抽提时间为 6 ~ 8 h, 将剩余物在 40 ℃ 烘干即得本试验所需的脱脂脱蜡样品, 备用。

1.2.2 甘草渣中木质素总含量的测定 用 Klason 法^{[1](98-99)}测定甘草渣中的木质素含量。准确称取 0.5 g 脱脂脱蜡样品并移入 100 mL 烧杯中, 再加入 8 mL 72% 硫酸, 充分搅拌后在 18 ~ 20 ℃ 下放置 4 h, 移入 500 mL 的圆底烧瓶中, 用 280 mL 蒸馏水将洗涤烧杯后的溶液移入烧瓶中; 安上回流冷凝管加热煮沸 4 h, 生成的不溶性残渣用已恒重的玻璃漏斗抽滤, 再用热水洗涤几次, 在 105 ℃ 下干燥至恒重并称量; 平行测定 3 次, 平均值即为克拉森木质素的含量。

根据国标 GB/T 2677.3—1993《造纸原料灰分的测定》测定甘草渣中的灰分含量。先准确称取 0.5 g 脱脂脱蜡的样品于干燥恒重的坩埚中, 再于 600 ℃ 箱式电阻炉中灰化直至恒重, 平行测定 3 次, 平均值即为灰分的百分含量, 按下式计算样品中的木质素总含量:

木质素总含量(%) = 克拉森木质素的含量 - 样品总灰分含量。

1.2.3 一般的碱法提取工艺^[8] 称取 5.000 0 g 脱脂脱蜡的样品, 在烧瓶中加入一定量的碱性水溶液, 于 60 ℃ 水浴加热提取 2.5 h; 过滤后用 6 mol/L 乙酸将滤液的 pH 值调至 3, 减压浓缩后将浓缩液倒入烧杯中, 加入 3 倍体积的 95% 乙醇处理, 静置, 待沉淀完全后过滤; 将滤液浓缩除去乙醇后, 用 6 mol/L 的 HCl 将 pH 值调至 1.5, 静置, 待沉淀完全后过滤, 所得滤渣用 pH 值为 2.0 的 HCl 溶液洗涤, 自然干燥后称重, 所得产品即为甘草渣木质素。

1.2.4 有机溶剂法提取工艺

1.2.4.1 丙酮法^[9] 称取 5.000 g 脱脂脱蜡的样品移入圆底烧瓶中, 依次加入 8 mL 2% 稀硫酸、50 mL 60% 丙酮溶液, 200 ℃ 冷凝回流 2 h 后蒸馏、回收溶剂, 用温水洗涤样品后离心分离; 重复 3 次, 自然干燥并称重, 所得产品即为甘草渣木质素。

1.2.4.2 乙二醇法^[10] 称取 5.000 0 g 脱脂脱蜡的样品放入圆底烧瓶内, 加入 150 mL 乙二醇蒸煮 3 h 后降温到 100 ℃, 过滤反应后的混合物, 用温水洗涤 3 次, 将洗涤液与滤液合并, 在室温下加入 3 倍体积的水搅拌 15 min, 此时大量的乙二醇木质素析出; 静置过夜, 离心分离, 滤饼用温水洗涤后自然干燥, 称重, 所得产品即为甘草渣木质素。减压蒸馏滤液回收溶剂。

1.3 官能团含量的测定

碱法提取的木质素的总羟基含量采用电位滴定法测定; 酚羟基含量采用差示光度法测定; 醇羟基由总羟基与酚羟基之差间接测定^[11]; 甲氧基通过碘甲烷生成反应的容量分析法测定。

1.4 FT-IR 测定

红外光谱测定采用 FTIR-8400S 傅里叶红外光谱仪、KBr 压片法。

1.5 分子质量的测定

采用日本东曹株式会社 HLC-8320GPC 凝胶渗透色谱仪进行测定, 2 根色谱柱 TSK-gel super HM-H 串联 (6.0 mm × 150 mm), 流动相 THF, 流速 0.6 mL/min, 温度

40 ℃, 进样量 10 μL, 标准样品为聚苯乙烯, 检测器为示差折光检测器。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂的提取率

测定得甘草渣木质素的总含量约为 19.15%。提取率的计算公式为:

提取率 = $m_1 / m_2 \times 100\%$

式中: m_1 为最后所得木质素质量, g; m_2 为初始经过预处理后样品的质量, g。

用碱法和有机溶剂法从甘草渣中提取木质素, 相关提取率见表 1。

表 1 碱法和有机溶剂法提取木质素的提取率		
提取方法	溶剂	提取率(%, $n = 3$)
碱法	3% 氢氧化钠	17.25
	25% 氨水	5.75
有机溶剂法	丙酮	11.54
	乙二醇	12.60

2.2 不同溶剂提取木质素官能团的含量

通过电位滴定法、差示光度法及甲氧基测定仪测定出的甘草渣木质素官能团含量见表 2。

表 2 甘草渣木质素官能团的含量				
溶剂	含量(%, $n = 3$)			
	总羟基	酚羟基	醇羟基	甲氧基
3% 氢氧化钠	5.230	1.383	3.847	12.85
25% 氨水	5.955	2.799	3.156	14.10
丙酮	9.046	4.084	4.962	11.60
乙二醇	8.301	4.174	4.127	11.24

2.3 FI-IR 分析

对 4 种不同溶剂提取的甘草渣木质素进行红外光谱测定, 其 FT-IR 光谱图见图 1。4 种溶剂提取的甘草渣木质素的红外光谱都较为相似, 其主要特征吸收峰有: 3 400 cm^{-1} 左右为—OH 伸缩振动吸收峰, 峰面比较宽大; 2 930 cm^{-1} 左右是甲基、亚甲基和次甲基中 C—H 的伸缩振动峰; 1 665 cm^{-1} 左右是共轭羰基 C=C=O 的振动峰; 1 600 cm^{-1} 、1 508 cm^{-1} 左右是芳香环骨架振动峰; 1 446 cm^{-1} 左右是甲基和亚甲基的 C—H 弯曲振动峰; 1 411 cm^{-1} 左右是酚羟基的伸缩振动峰; 1 325 cm^{-1} 左右为紫丁香核吸收带; 1 220 cm^{-1} 左右是与紫丁香核有关的芳香核 C—O 振动峰; 1 020 cm^{-1} 左右是醚键的弯曲振动峰。该图谱与木质素的标准图谱^[12] 比较吻合。

2.4 GPC 分析

NaOH 和丙酮提取的甘草渣木质素的 GPC 谱图见图 2, 用 NaOH 提取的木质素可直接溶于四氢呋喃中, 用丙酮提取的木质素的溶解性稍差。由图 2 可以看出: NaOH 提取的木质素分子量分布较宽。由表 3 可见: NaOH 提取的木质素 M_n 、 M_w 、 M_z 均比丙酮提取的木质素 M_n 、 M_w 、 M_z 大得多, 分散性也较大, 但较碱提取的木质素分子量小^[11]。

3 结论

采用碱法、有机溶剂法 2 种分离方法, 以氢氧化钠、氨水、

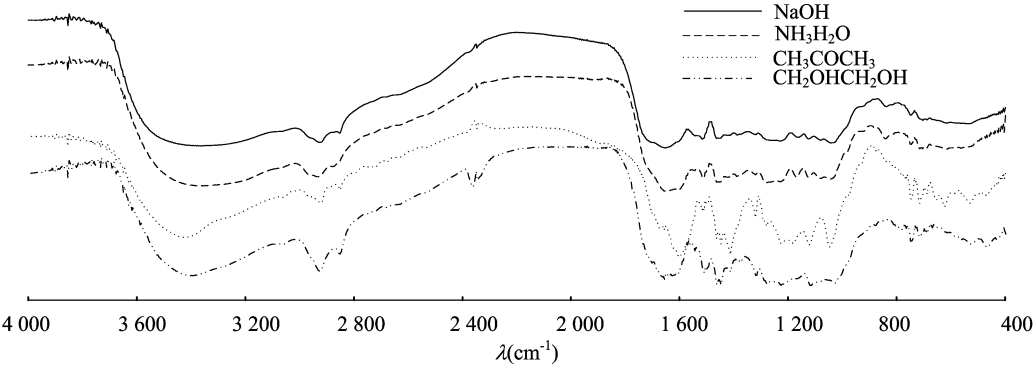
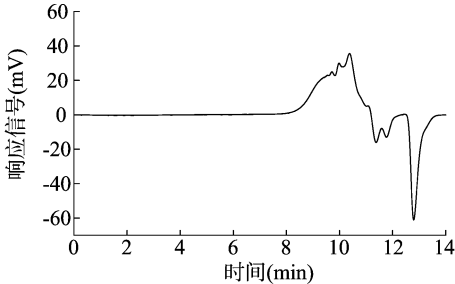
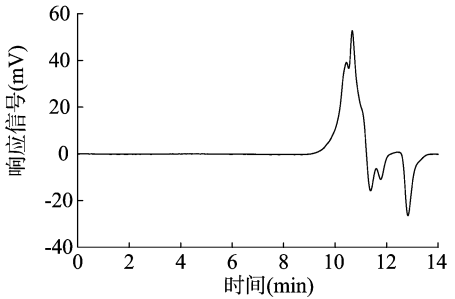


图1 4种溶剂提取甘草渣木质素的红外图谱



a. 氢氧化钠为溶剂提取木质素的GPC谱图



b. 丙酮为溶剂提取木质素的GPC谱图

图2 碱法和有机溶剂法提取木质素的GPC谱图

表3 碱法和有机溶剂法提取木质素的分子量及分子量分布

溶剂	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
3% NaOH	560	2 303	8 919	4.114
25% 丙酮	436	587	1 020	1.346

注： M_n 、 M_w 、 M_z 分别表示数分子量、重均分子量、 z 均分子量。

丙酮、乙二醇等 4 种溶剂提取甘草渣木质素的提取率分别为 17.25%、5.75%、11.54%、12.60%。

4 种溶剂提取的木质素活性基团都得到了较好的保存，采用有机溶剂法提取的甘草渣木质素官能团含量更高。GPC 分析表明：丙酮提取的木质素分子量比 NaOH 提取的木质素分子量更小，分布更窄。本研究为木质素的深加工提供了可能。

参考文献：

[1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京：化学工业出版社，2008：1-2，98-99.

[2] Stewart D. Lignin as a base material for materials applications; Chemistry, application and economics[J]. Industrial Crops and Products, 2008, 27(2): 202-207.

[3] Bossuyt H, Six J, Hendrix P F. Interactive effects of functionally different earthworm species on aggregation and incorporation and decomposition of newly added residue carbon[J]. Geoderma, 2006, 130(1/2): 14-25.

[4] 刘 娅, 韩新年, 陈 玲. 新疆甘草的开发利用[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(1): 209-212.

[5] Eng A T W, Heng M Y, Ong E S. Evaluation of surfactant assisted pressurized liquid extraction for the determination of glycyrrhizin and ephedrine in medicinal plants[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 583(2): 289-295.

[6] Abe M, Akbar F, Hasebe A, et al. Glycyrrhizin enhances interleukin-10 production by liver dendritic cells in mice with hepatitis[J]. Journal of Gastroenterology, 2003, 38(10): 962-967.

[7] 张志东, 王 玮, 楚 敏, 等. 复合酶法提取甘草渣中黄酮类物质的研究[J]. 新疆农业科学, 2008, 45(4): 729-732.

[8] 赵俭波, 陈新萍, 姜建辉. 甘草渣中碱木质素的提取工艺研究[J]. 塔里木大学学报, 2011, 23(3): 42-45.

[9] 杨益琴, 李忠正. 有机溶剂法纯化稻草碱木质素的研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(4): 40-44.

[10] Cheng X S, Chen W J, Chen Y P, et al. A new method for making cellulose and lignin by using high boiling solvents[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 18(3): 175-176.

[11] 叶结旺, 方桂珍, 金春德. Pd/C 催化微波法合成氢化碱木质素[J]. 北京林业大学学报, 2010, 32(2): 171-176.

[12] Boeriu C G, Bravo D, Gosselink R J A, et al. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy[J]. Industrial Crops and Products, 2004, 20(2): 205-218.