

王 玉,周 俊,雍晓雨,等. 汽爆预处理对水稻秸秆纤维结构的影响[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):319-324.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.114

汽爆预处理对水稻秸秆纤维结构的影响

王 玉¹,周 俊¹,雍晓雨¹,陈怡露¹,刘晓风²,郑 涛¹

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院/南京工业大学生物能源研究所,江苏南京 211816;

2. 中国科学院成都生物研究所,四川成都 610041)

摘要:利用新型蒸汽爆破技术对水稻秸秆进行预处理,并对预处理后的秸秆进行结构成分测定及表征,以期通过改变秸秆结构成分提高其利用率。结构成分测定及傅里叶变换红外光谱结果表明,汽爆预处理前后秸秆纤维素含量变化不大,半纤维素含量变化大于木质素含量变化;在 2.5 MPa、4 min 爆破条件下,秸秆半纤维素含量降到最低,脱除率达到 67.89%;在 2.5 MPa、2 min 爆破条件下,秸秆还原糖含量最高,达 4.55%,为对照的 5.62 倍。扫描电镜与 X-射线衍射分析结果表明,汽爆预处理后秸秆表面形态变化较大,结晶度随着压力与维压时间增加而增加。蒸汽爆破可快速、简便、高效地将水稻秸秆等生物质原料进行预处理,为实现其高效再利用创造条件。

关键词:生物能源;蒸汽爆破;扫描电镜;X-射线衍射分析;傅里叶变换红外光谱

中图分类号: TQ353.1⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0319-05

水稻秸秆主要是由纤维素、半纤维素、木质素等大分子物质组成。由于纤维素分子中的羟基易和分子内或相邻分子上的含氧基团形成氢键^[1],使纤维素分子之间易形成结晶结构,进而组成复杂的微纤维、结晶区、无定形区等纤维素聚合物^[2]。此外,木质素与半纤维素以共价键形式结合将纤维素分子包裹,形成一种天然屏障,木质素的非水溶性、苯丙烷结构单元组成的复杂三维网状结构也导致了秸秆的难降解性^[3],影响木质纤维素的资源化利用。因此,对生物质原料进行预处理,将纤维素、半纤维素、木质素分离,打破纤维素的结晶结构可实现其高效利用^[4-5]。

蒸汽爆破(简称汽爆)预处理是将生物质原料在高温高压下维持一定时间后,通过瞬间释压过程实现类酸性水解、热降解、类机械断裂、氢键破坏、结构重排的综合作用^[6],使原料组分分离和结构变化。此外,蒸汽爆破破坏木质素对纤维素、半纤维素的空间位阻作用,处理后的物料质地蓬松,底物的可及性和接触面积大大增加,为天然纤维素中有效成分的利用创造了有利条件^[7]。相对传统的热喷放等预处理方法,该方法具有能耗低、处理时间短、无污染、酶效率高、应用范围广等优点,因此被称为最有效的预处理方法之一^[8]。

目前,蒸汽爆破预处理秸秆的研究已有较多报道,多数集中在玉米秸秆蒸汽爆破预处理方面,而对水稻秸秆蒸汽爆破预处理的研究较少,尤其是在预处理参数优化方面。Li 等通过不同蒸汽爆破预处理,对不同原料的碱性可抽提木质素的

分离效率、木质素的结构和产物进行分析,结果表明,在蒸汽爆破过程中引入二氧化硫可提高木质素分离效率^[9]。Han 等对小麦秸秆在不同蒸汽温度和保留时间下的形态、酸度、湿度、灰分、硅含量等物理化学性质进行研究,提出蒸汽爆破有助于秸秆黏结性性能的提高^[10]。任天宝等在 Box-Behnken 试验的基础上,利用 SAS 统计分析软件对玉米秸秆蒸汽爆破预处理的工艺条件进行响应面分析,建立蒸汽爆破预处理工艺数学模型,提出了提高还原糖浓度最适宜的蒸汽爆破条件^[11]。本研究对水稻秸秆进行蒸汽爆破预处理,检测爆破前后水稻秸秆的结构成分和还原糖含量的变化,比较汽爆对水稻秸秆的预处理效果,获得最佳运行参数,旨在揭示蒸汽爆破技术对秸秆预处理的效果及机理。

1 材料与方法

1.1 材料

水稻秸秆采自江苏省泗阳县农场。氢氧化钠,西陇化工股份有限公司;苯酚,南京化学试剂有限公司;木糖,上海蓝季科技发展有限公司;阿拉伯糖, Sigma 公司;葡萄糖、酒石酸钾钠、亚硫酸氢钠、3,5-二硝基水杨酸,国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。试验用水为双重去离子水,电阻为 18 MΩ。

1.2 蒸汽爆破预处理

(1)将水稻秸秆表面洗净,45℃自然风干,剪切至长度为 3~5 cm。(2)接通试验台电源,打开蒸汽阀及加水阀,加水至加水斗 2/3 液面后,关闭蒸汽阀及加水阀。(3)点燃燃气灶,当蒸汽加热到预定压力后,关闭气源阀门停火。(4)汽爆前空爆几次以确保气缸预热充分后将点爆开关置于加料位置,将水稻秸秆加入料仓后旋紧压塞。(5)设定保压时间,然后打开蒸汽阀,打开点爆开关。观察计时器读数,在达到设定时间前 2 s 关闭蒸汽阀,完成爆破。

设置 12 种预处理,分别为处理 1:1.5 MPa,1 min;处理 2:2.0 MPa,1 min;处理 3:2.5 MPa,1 min;处理 4:1.5 MPa,

收稿日期:2014-01-21

基金项目:国家重点基础研究发展计划(编号:2013CB733504);国家自然科学基金(编号:21307058、21207065);江苏省农业科技自主创新资金[编号:CX(13)3045];中国科学院环境与应用微生物重点实验室开放基金(编号:KLCAS-2013-05)。

作者简介:王 玉(1989—),女,安徽宿州人,硕士研究生,研究方向为秸秆预处理与厌氧发酵。E-mail: Njutwangyu@163.com。

通信作者:郑 涛,教授,研究方向为生物质能源化利用。E-mail: zhengtao@njut.edu.cn。

1.5 min;处理 5:2.0 MPa,1.5 min;处理 6:2.5 MPa,1.5 min;处理 7:1.5 MPa,2 min;处理 8:2.0 MPa,2 min;处理 9:2.5 MPa,2 min;处理 10:1.5 MPa,4 min;处理 11:2.0 MPa,4 min;处理 12:2.5 MPa,4 min。将预处理后的秸秆样品置于 45 ℃ 烘箱中自然风干至恒重后,置于干燥器中保存备用。对照为洗净、自然风干、剪切至 3~5 cm 的秸秆。

1.3 分析测试仪器

汽爆工艺试验台(QBS-80B 型,鹤壁正道生物能源有限公司);微型植物粉碎机(FZ102 型,天津泰斯特仪器有限公司);真空干燥箱(DZF-6090 型,上海精宏实验设备有限公司);高效液相色谱(HPLC,Agilent 1260 型,美国安捷伦科技有限公司);紫外可见分光光度计(UV-3000 型,上海美谱达仪器有限公司);扫描电镜(SEM,S-3400N II 型,日本日立高新技术公司);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,NEXUS870 型,美国 NICOLET 公司);X-射线衍射仪(XRD,X'TRA 型,瑞士 ARL 公司)。

1.4 纤维素、半纤维素、木质素含量的测定

用微型植物粉碎机将秸秆粉碎后过 20~80 目筛,然后置于干燥器中备用。纤维素、半纤维素、木质素含量测定参照美国可再生能源实验室(national renewable energy laboratory, NREL)的测定方法^[12]。

1.4.1 水分含量的测定 称取样品粉末 2 g 放入称量瓶中,105 ℃ 干燥至恒质量,取出放入干燥器中冷却至室温,称质量。水分含量用下式计算:

$$W = (m + m_1 - m_2) / m \times 100\% \quad (1)$$

式中:W 代表样品水分含量;m、m₁、m₂ 分别代表样品烘干前质量、扁形称量瓶质量、扁形称量瓶和样品烘干后质量。

1.4.2 抽提物含量的测定 称取 1 g 粉碎样品,用滤纸包好,放入索氏抽提器中,加入无水乙醇至烧瓶体积的 2/3 处,抽提 4~6 次/h,抽提 6 h。将抽提后的残渣转移到称量瓶中,置于烘箱中 105 ℃ 干燥至恒质量。抽提物含量用下式计算:

$$E = 1 - (m_3 - m_1) / [m \times (1 - W)] \quad (2)$$

式中:E 代表抽提物含量;m₃ 代表抽提后样品和称量瓶的质量。

1.4.3 纤维素、半纤维素、木质素含量的测定 称取对照及各预处理条件下的秸秆 0.3 g,加入 72% 硫酸 3 mL,混匀后置于 30 ℃ 恒温水浴中保温 1 h,每隔 5 min 搅拌 1 次。取出样品,加入 84 mL 去离子水,混匀。然后置于高压灭菌锅中 121 ℃ 灭菌 1 h,降至室温后将水解液真空过滤,收集滤液。以 4% 硫酸溶液作空白,用紫外分光光度计测 205 nm 下滤液的吸光度。再用 50 mL 热去离子水洗涤残渣至中性,将残渣置于 105 ℃ 干燥至恒质量,称质量后转入马弗炉中于 550 ℃ 灼烧 6 h,取出置于干燥器中冷却至室温称质量。总木质素含量为酸溶木质素与酸不溶木质素之和。酸溶木质素和酸不溶木质素的含量用下式计算:

$$ASL = (D \times A \times V) / [110 \times m \times (1 - W)] \times 100\%; \quad (3)$$

$$AIL = (m_4 - m_5) \times (1 - E) / [m \times (1 - W)] \times 100\% \quad (4)$$

式中:ASL、AIL 分别代表酸溶木质素含量、酸不溶木质素含量;D、A 分别代表稀释倍数、紫外吸光度;V 代表滤液总体积;m₄、m₅ 分别代表过滤后残渣和玻璃滤器的绝对干质量以及灼烧后的灰分和玻璃滤器的质量。

取 20 mL 滤液用碳酸钙调节 pH 值至 5~6,等样品稳定沉淀,取上清液用于 HPLC 分析。HPLC 分析条件:视差检测器,色谱柱 Bio-RAD HPX-87H,流动相流动相为 100% 去离子水和 5 mmol/L 硫酸溶液(体积比 9:1),柱温 55 ℃,流速 0.6 mL/min。纤维素、半纤维素含量用下式计算:

$$C_{\text{cellulose}} = \frac{C_{\text{glu}} \times 0.9 \times V \times (1 - E)}{m \times (1 - W)} \times 100\%; \quad (5)$$

$$C_{\text{hemicellulose}} = \frac{(C_{\text{syl}} + C_{\text{ara}}) \times 0.88 \times V \times (1 - E)}{m \times (1 - W)} \times 100\% \quad (6)$$

式中:C_{cellulose}、C_{hemicellulose} 分别代表纤维素、半纤维素含量;C_{ara}、C_{glu}、C_{syl} 分别代表阿拉伯糖、葡萄糖、木糖浓度。

1.5 3,5-二硝基水杨酸法测定还原糖含量

1.5.1 溶液配制 DNS 溶液的配制:称取 3,5-二硝基水杨酸 0.63 g 于 50 mL 水中,45 ℃ 水浴,并缓慢加入 2 mol/L 氢氧化钠溶液 26.2 mL,不断搅拌,再加酒石酸钾钠 18.5 g、苯酚 0.5 g、无水亚硫酸钠 0.5 g,搅拌溶解,冷却后用蒸馏水定容到 100 mL,贮于棕色试剂瓶中。

1 g/L 葡萄糖标准溶液的配制:称取葡萄糖 0.1 g,加少量蒸馏水溶解后定容至 100 mL 备用。

1.5.2 葡萄糖标准曲线绘制 分别加入葡萄糖标准溶液 0~1.6 mL 放入试管中,用蒸馏水稀释至 2 mL,然后加入 1.5 mL DNS 溶液,在沸水浴中加热 5 min,取出冷却至室温后加入 21.5 mL 蒸馏水,混匀。在波长 540 nm 下,用 1 cm 比色皿测定各管溶液吸光度。以葡萄糖质量分数为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

1.5.3 还原糖提取液的制备和测定 还原糖含量采用 3,5-二硝基水杨酸法(DNS 比色法)测定^[13]。称取 0.5 g 秸秆样品放在烧杯中,先以少量蒸馏水调成糊状,然后加入 40 mL 蒸馏水,混匀,于 50 ℃ 恒温水浴中保温 20 min,搅拌,使还原糖浸出。过滤,将滤液收集在 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度即为还原糖提取液。用真空泵抽滤,取 1 mL 滤液用蒸馏水稀释至 2 mL,然后加入 1.5 mL DNS 溶液,在沸水浴中加热 5 min,取出冷却至室温后加入 21.5 mL 蒸馏水,混匀。在波长 540 nm 下测定各管溶液吸光度,对应标准曲线计算出还原糖含量:

$$C = (m_6 \times V) / (1\,000 \times V_1 \times m) \quad (7)$$

式中:C 代表样品还原糖含量;m₆ 代表根据标准曲线所得待测样品液中还原糖含量;V₁ 代表待测样品体积。

将粉碎的秸秆置于 105 ℃ 真空干燥箱中烘干至恒重,分别用 SEM、FT-IR、XRD 分析仪对预处理前后秸秆进行表征。FT-IR 采用 KBr 压片法,扫描范围 500~4 000 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 蒸汽爆破前后秸秆结构成分的变化

2.1.1 蒸汽爆破压力和保压时间对秸秆结构变化的影响 水稻秸秆除了部分复杂的有机物以外,主要是由纤维素、半纤维素、木质素组成。其中,纤维素是由葡萄糖通过 β-1,4-糖苷键组成的高分子物质,包裹在半纤维素与木质素之间。由图 1 可知,经蒸汽爆破预处理后秸秆的纤维素含量基本保持不变,但汽爆条件下处理 4、处理 8、处理 10、处理 11 秸秆纤

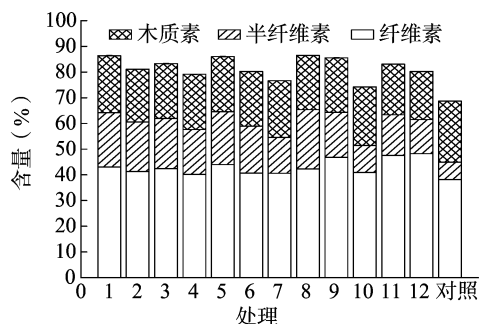


图1 蒸汽爆破预处理前后水稻秸秆成分变化

纤维素含量比对照明显增加,其中汽爆条件下处理 11 秸秆纤维素含量最高,是对照的 1.12 倍。纤维素含量变化的可能原因主要有两方面:一是纤维素绝对含量降低,爆破过程中由于秸秆处于高温高压状态,纤维素、半纤维素、木质素不可避免受到一定程度的降解,所以其绝对含量降低;二是纤维素相对含量增加,在高温高压状态下,半纤维素、木质素降解相对于纤维素更多,所以爆破后纤维素含量反而比爆破前高^[14]。

经蒸汽爆破后的秸秆半纤维素含量普遍比对照低,且随着爆破压力的升高和维压时间的增加,半纤维素含量呈明显降低的趋势。其中,在相同维压时间下,随着爆破压力加大,半纤维素含量降低。在相同压力下,随着维压时间增加,秸秆半纤维素含量逐渐降低且幅度较大,半纤维素脱除率提高。在 2.5 MPa 高压条件下,温度过高使秸秆中的半纤维素在爆破过程中降解,并产生一些有害物质如糠醛和酚类物质。所以,在处理 12 的爆破条件下,半纤维素含量最低,半纤维素脱除率最高,达 67.89%。

与对照相比,经蒸汽爆破后的秸秆木质素含量普遍降低。但在处理 9、处理 12 的蒸汽爆破条件下秸秆木质素含量有少许增加,这是因为在高压条件下,秸秆中原本的木质素容易重新分布在秸秆表面,酸溶性木质素含量增加导致总木质素含量增加。

2.1.2 蒸汽爆破压力和保压时间对还原糖得率的影响 由图 2 可见,蒸汽爆破处理下秸秆还原糖含量均高于对照(还

原糖含量为 0.81%),且随着爆破压力与维压时间增加,秸秆还原糖含量呈增加趋势。其中,在 2.5 MPa、2 min 的爆破条件下还原糖含量最高,是对照的 5.62 倍。在相同压力、不同维压时间的蒸汽爆破条件下,爆破物的还原糖含量增加较为明显,但在 2.5 MPa、4 min 的爆破条件下还原糖含量有所下降,可能是因为随着汽爆强度加大,温度过高使秸秆中的半纤维素水解成低聚糖后,再进一步水解成单糖,并产生糠醛、酚类物质、5-羟甲基糠醛等有害物质^[15]。从还原糖总量来看,蒸汽爆破预处理除了降低半纤维素和木质素含量以外,对秸秆样品发酵产甲烷第一阶段(纤维素等复杂有机物降解产糖)也有一定作用,可能会缩短厌氧发酵启动阶段时间。

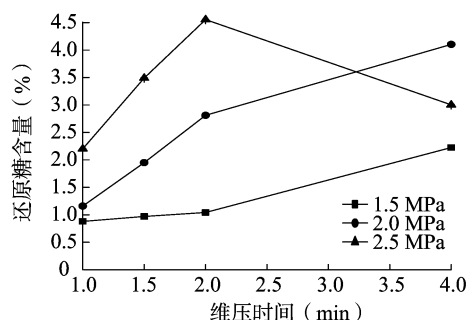


图2 蒸汽爆破预处理前后秸秆还原糖含量变化

2.2 不同汽爆预处理条件下的秸秆表面形态分析

由图 3 可以较为宏观地看出蒸汽爆破处理前后秸秆的表面形态。与对照相比,蒸汽爆破后样品会出现碎片和细丝。在同一维压时间下,随着爆破压力升高,样品中碎片和细丝数量明显增多,秸秆蒸汽爆破破碎效果越显著。在 2.5 MPa 蒸汽爆破压力下,样品中细丝和碎片最多,秸秆破坏程度最严重。相同爆破压力下,随着维压时间增加,秸秆样品中细丝与碎片数量基本无差别。

由图 4 可见,对照秸秆表面粗糙,且嵌有较多的杂质颗粒。而蒸汽爆破后的秸秆表面破坏严重,并且破坏程度随蒸汽爆破压力与维压时间升高而加强。相同维压时间下,随着

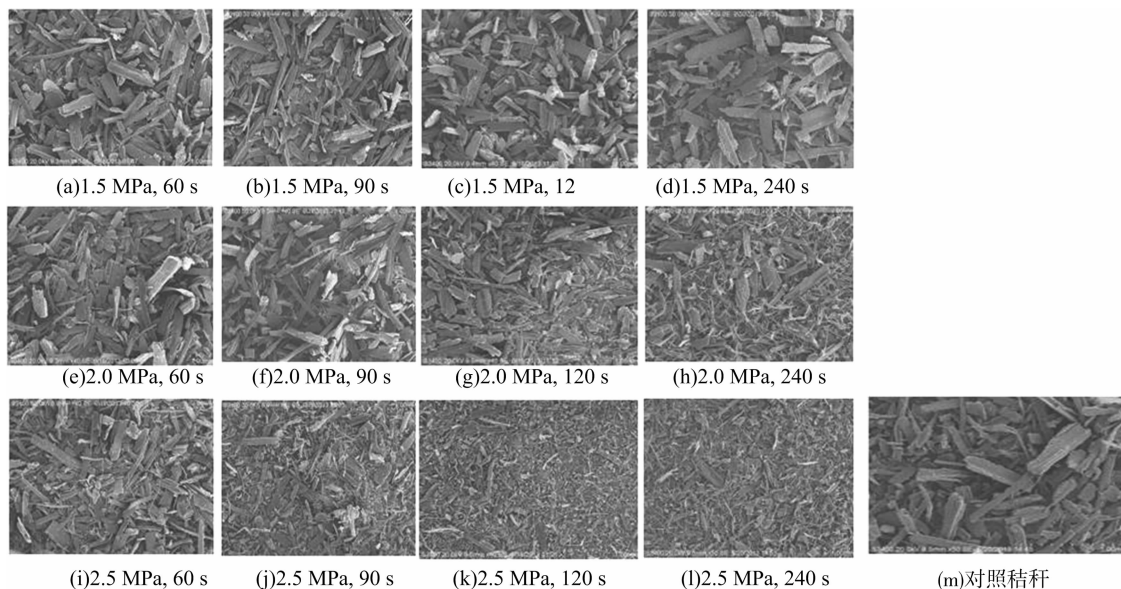
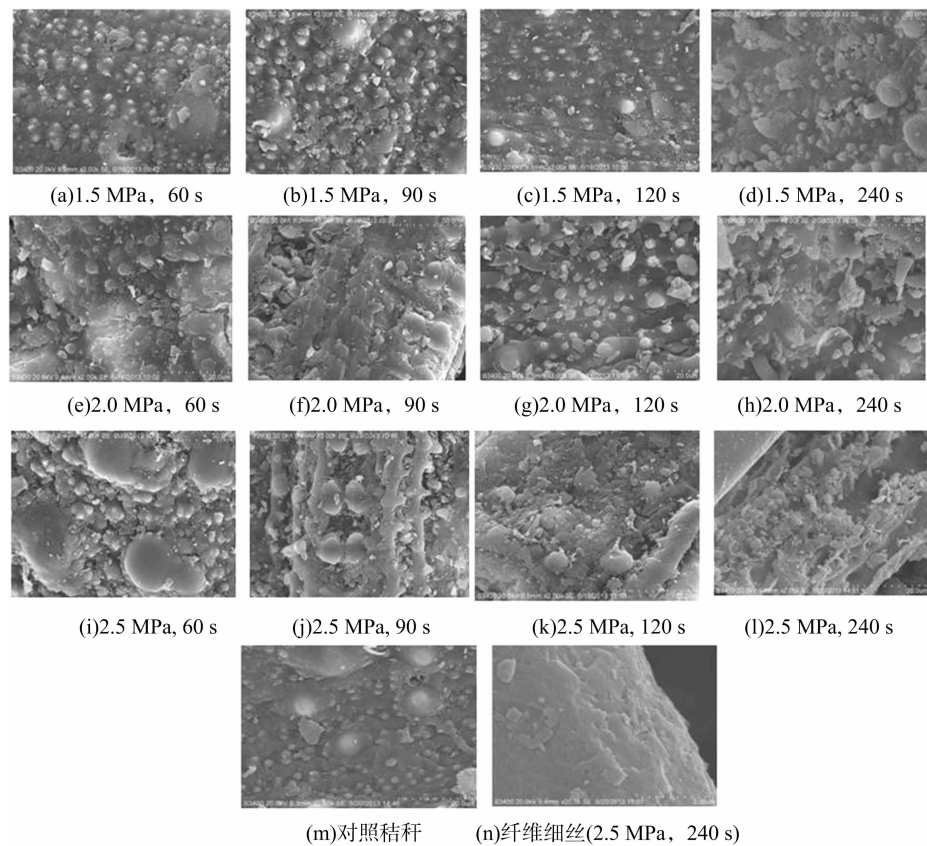


图3 蒸汽爆破水稻秸秆扫描电镜图片 (50×)



图(a)-(m)的放大倍数为2 000，图 (n) 的放大倍数为 2 0000

图4 蒸汽爆破水稻秸秆扫描电镜图片

爆破压力增加,秸秆表面类似珍珠状的圆形附着物由最原始的嵌在表皮中间逐渐变成附着在秸秆表面。在 2.5 MPa 压力下,圆形附着物已经被完全振碎并脱落下来。相同爆破压力下,秸秆表面破坏深度会随着维压时间的增加而加深。

如图 4 显示,蒸汽爆破后的秸秆纤维形态结构发生明显变化,纤维表面裂纹增多,比表面积增大。这表明蒸汽爆破处理不仅能除去纤维表面杂质,而且由于处理后木质素含量降低使纤维束间结合力减弱。综合处理过程中类机械断裂、热降解及氢键破坏作用,使秸秆中纤维素、半纤维素、木质素分离,纤维结构出现明显变化。

2.3 不同汽爆预处理条件下的 XRD 结果分析

由图 5 可见,蒸汽爆破处理后的样品在 $2\theta = 18^\circ$ 时的波谷位置逐渐明显,并且在 $2\theta = 22^\circ$ 时的衍射波峰值增加,波峰更为尖锐,并且这种现象随着汽爆压力和保压时间的增加越发明。在 2.5 MPa 压力下,随着保压时间增加,在 $2\theta = 22^\circ$ 的波峰和 $2\theta = 18^\circ$ 时的波谷位置趋势越明显。

蒸汽爆破处理后的秸秆结晶度普遍大于对照(结晶度为 37%)。如表 1 所示,在 1.5 MPa 爆破压力下秸秆结晶度平均约 42%,比对照增加了 5 百分点;在 2.5 MPa 爆破压力下秸秆结晶度平均约 51%,比对照增加约 14 百分点。在 1.5 MPa、1.5 min 条件下,秸秆结晶度为 27%,比对照略有降低。

在相同保压时间下,随着压力增加,秸秆结晶度普遍呈上升趋势。在 2、4 min 保压时间下,随着爆破压力加大,秸秆结晶度大幅增加。在同一爆破压力下,随着保压时间的增加,秸

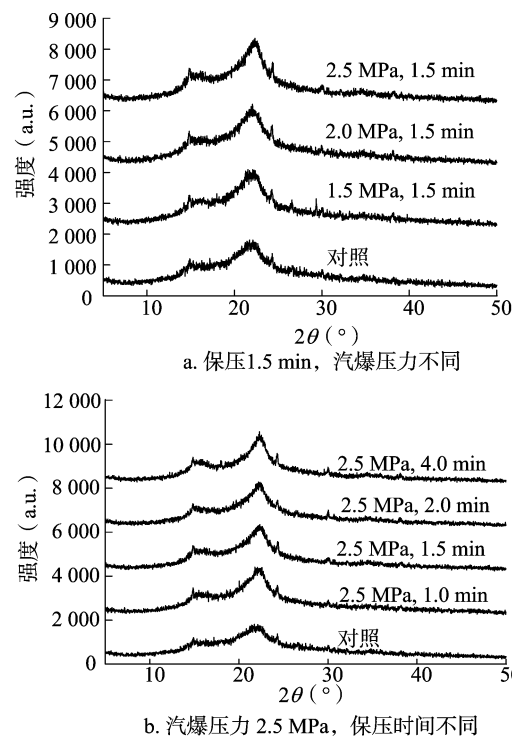


图5 不同汽爆压力和保压时间下秸秆的X-射线衍射图示

秆结晶度呈上升趋势,但差异不大。说明经过高温、高压处理后,秸秆纤维结构发生重排,部分无定形区向结晶区转化,有

表 1 不同爆破条件下水稻秸秆结晶度

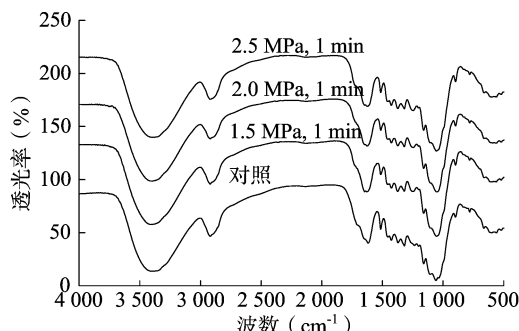
保压时间 (min)	结晶度 (%)		
	1.5 MPa	2.0 MPa	2.5 MPa
1.0	50	41	47
1.5	27	48	47
2.0	44	49	52
4.0	45	57	58

注:对照结晶度为 37%。

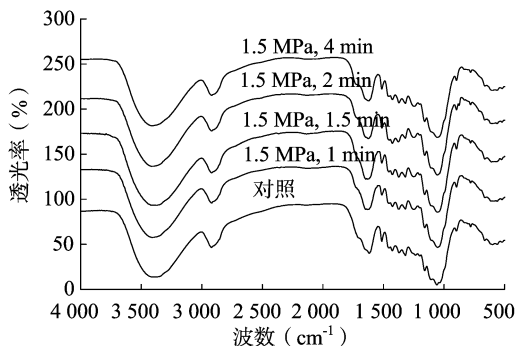
序度增加,形成比较完整的结晶晶格,表观相对结晶度(对已分解的纤维素、无定形纤维素不进行质量校正)有所提高,与 Zhao 等的研究结果^[16]一致。但是,由于经过蒸汽蒸煮和瞬间的爆破作用,纤维的部分结晶结构遭到破坏,导致蒸汽爆破后秸秆的绝对结晶度下降。与 Xu 等的研究结论^[17]一致。所以,蒸汽爆破处理木质纤维原料会导致相对结晶度升高,绝对结晶度降低。

2.4 不同汽爆预处理条件下的 FT-IR 结果分析

在蒸汽爆破过程中,秸秆结构会发生复杂的化学变化,通过傅里叶变换红外光谱分析各官能团吸收强度的变化,可以进一步分析蒸汽爆破预处理的机理。由图 6 可见,秸秆纤维素的特征吸收峰为 2 900、1 425、1 370、895 cm^{-1} ; 1 730 cm^{-1} 附近的 C=O 伸缩振动代表半纤维素的特征吸收峰; 1 320、1 630 cm^{-1} 处的 C=O 伸展振动与 1 331 cm^{-1} 处的 C—O 振动为木质素的特征吸收峰^[18]。



a. 保压时间 1 min, 汽爆压力不同



b. 汽爆压力 1.5 MPa, 保压时间不同

图 6 不同汽爆压力和保压时间下秸秆红外光谱

在 895 cm^{-1} 处,处理 4、处理 6、处理 7、处理 8、处理 9 下纤维素的特征吸收峰强于对照;但在 2 900、1 425、1 370 cm^{-1} 处经蒸汽爆破处理后的秸秆纤维素的特征吸收峰普遍减弱,说明蒸汽爆破预处理过程对秸秆纤维素结构影响不大。秸秆

在未经过蒸汽爆破处理时在 1 730 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,但经过蒸汽爆破处理后秸秆样品在该处的吸收峰随爆破压力提高与增压时间增加而消失。说明蒸汽爆破预处理对降低秸秆中的半纤维素含量具有重要作用,与图 1 结果一致。

与对照相比,蒸汽爆破后的秸秆在 1 320、1 630、1 331 cm^{-1} 处的特征吸收峰值随着爆破压力与增压时间的增加普遍降低,表明蒸汽爆破预处理有助于秸秆木质素的脱除。但在 2.0 MPa、1 min 和 2.0 MPa、2 min 的爆破条件下,秸秆在 1 320、1 630、1 331 cm^{-1} 处的特征吸收峰稍有加强,原因可能是在爆破过程中木质素重新分布在秸秆表面或与半纤维素重新形成类木质素的物质^[18]。

3 结论

结构成分测定及 FT-IR 结果表明,秸秆纤维素结构在汽爆预处理前后变化不大,半纤维素含量变化相对大于木质素含量,在 2.5 MPa、4 min 爆破条件下,秸秆半纤维素含量降到最低,其脱除率达到 67.89%,表明蒸汽爆破预处理有助于秸秆半纤维素与木质素的脱除。

在 2.5 MPa、2 min 爆破条件下秸秆还原糖含量最高,达 4.55%,为对照的 5.62 倍。因此,选择蒸汽爆破条件时应综合考虑爆破压力与增压时间两方面因素,避免温度过高造成糖损失。

SEM 分析表明,秸秆表面破坏程度随爆破压力与增压时间升高而加强。蒸汽爆破预处理后的秸秆纤维形态结构发生明显变化,表现为纤维表面裂纹增多,比表面积增大。蒸汽爆破预处理不仅能除去纤维表面杂质,而且处理后半纤维素与木质素含量降低使纤维束间结合力减弱,可实现秸秆中纤维素、半纤维素、木质素的有效分离。

XRD 分析表明,秸秆结晶度随着爆破压力与增压时间的增加而增加,较好的汽爆条件为高爆破压力与短增压时间。

蒸汽爆破可快速、简便、高效地对水稻秸秆进行预处理,为实现其高效再利用创造条件。

参考文献:

- [1] 李 佳,陈泽兵,李 云,等. 厌氧消化菌群的筛选及其对高浓度玉米秸秆的厌氧消化[J]. 可再生能源,2011,29(3):43-45,49.
- [2] 杨 兴,张起凯,李 萍. 玉米秸秆预处理技术及资源化研究进展[J]. 辽宁农业科学,2009(6):35-37.
- [3] 边 义,刘庆玉,李金洋. 玉米秸秆干发酵制沼气的试验[J]. 沈阳农业大学学报,2007,38(3):440-442.
- [4] Zhu L, O'dwyer J P, Chang V S, et al. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9):3817-3828.
- [5] Fernandes T V, Bos G J, Zeeman G, et al. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(9):2575-2579.
- [6] Laser M, Schulman D, Allen S G, et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. Bioresource Technology, 2002, 81(1):33-44.
- [7] 宋永民,陈洪章. 汽爆秸秆高温固态发酵沼气的研究[J]. 环境工程学报,2008,2(11):1564-1570.

沈 莉, 石秋霞, 高晓忠, 等. 不同炮制方法对牡丹皮多糖和总黄酮含量的影响[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(11): 324–326.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.115

不同炮制方法对牡丹皮多糖和总黄酮含量的影响

沈 莉¹, 石秋霞², 高晓忠², 吴春雷², 周玉波²

(1. 宁夏众欣联合方泽医药有限公司, 宁夏银川 750004; 2. 绍兴文理学院化学化工学院, 浙江绍兴 312000)

摘要: 为了比较不同炮制方法对牡丹皮多糖和总黄酮含量的影响, 本研究以牡丹皮生品、酒制品、炒黄制品、炒焦制品和炒炭制品为材料, 分别测定了它们多糖和总黄酮的含量。结果发现, 牡丹皮生品多糖含量为 9.31%, 酒制品为 10.86%, 炒黄制品为 10.62%, 炒焦制品为 9.96%, 炒炭制品为 8.78%; 牡丹皮生品总黄酮含量为 1.86%, 酒制品为 2.07%, 炒黄制品为 1.98%, 炒焦制品为 1.93%, 炒炭制品为 1.77%。牡丹皮经过炮制后多糖和总黄酮的含量均发生变化, 以酒制品中的含量为最高。

关键词: 牡丹皮; 炮制; 多糖; 总黄酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0324-03

牡丹皮为毛茛科芍药属植物牡丹(*Paeonia suffruticosa*)的干燥根皮, 性微寒, 味苦、辛, 归肝、心、肾经, 是我国的传统中药之一。其功效为清热凉血、活血化瘀等, 主要用于热入营血、温毒发斑、吐血衄血、夜热早凉、无汗骨蒸、经闭痛经、肺肿疮毒等^[1-2]。历史上牡丹皮的炮制方法很多, 主要有酒制、炒制、煮制、制炭等。生品长于清热凉血、活血化瘀, 丹皮制炭后凝血作用增强, 有凉血止血的作用^[3], 用于吐血、衄血。目前临床中最常用的是牡丹皮生品, “清炒”“酒炒”“炒炭”仅有少部分地区沿用, 研究也多集中于生品, 而对其炮制品的研究较少^[4-5]。本试验通过比较牡丹皮及其不同炮制品中多糖和总黄酮的含量, 为深入研究牡丹皮成分提供数据支持。

1 材料

收稿日期: 2014-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 21176156); 浙江省教育厅科研项目(编号: Y201122331)。

作者简介: 沈 莉(1969—), 女, 宁夏银川人, 工程师, 主要从事药品质量研究。

通信作者: 周玉波, 博士, 讲师, 主要从事中药与天然药物的研究。

E-mail: wszyb9132000@126.com。

[8] Ruiz E, Cara C, Manzanera P, et al. Evaluation of steam explosion pre-treatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2008, 42(2): 160–166.

[9] Li J B, Gellerstedt G, Toven K. Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(9): 2556–2561.

[10] Han G P, Deng J, Zhang S Y, et al. Effect of steam explosion treatment on characteristics of wheat straw[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 31(1): 28–33.

[11] 任天宝, 马孝琴, 徐桂转, 等. 响应面法优化玉米秸秆蒸汽爆破预处理条件[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 282–286.

[12] 张红漫, 郑荣平, 陈敬文, 等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. 分析试验室, 2010, 29(11): 15–18.

[13] 李 彬, 高 翔, 孙 倩, 等. 基于 3,5-二硝基水杨酸法的水稻

1.1 仪器

FZ102 粉碎机(北京市永光明医疗仪器厂); METTLER AL204 型分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 80-2 台式低速离心机(上海手术器械厂); HP8453 型紫外-可见分光光度计(惠普公司)。

1.2 试剂与试药

牡丹皮产地为安徽, 购自浙江震元医药连锁有限公司, 经鉴定为毛茛科芍药属植物牡丹 *P. suffruticosa* 的干燥根皮。芸香苷(中国食品药品检定研究院, 批号: 100080-200707), D-无水葡萄糖(中国食品药品检定研究院, 批号: 110833-200904), 浓硫酸、乙醇、重蒸苯酚、氢氧化钠、氯化铝、亚硝酸钠等试剂为分析纯。

2 方法与结果

2.1 样品的制备

牡丹皮生品: 取牡丹皮 20 g, 纯净水洗 3 次后, 晾干备用。牡丹皮酒制: 取牡丹皮, 照生品清洗法处理后晾干, 每 500 g 牡丹皮加黄酒 60 g, 拌匀后闷透, 放锅内用文火加热炒干, 取出放凉。牡丹皮炒黄: 取牡丹皮, 照生品清洗法处理后晾干, 用文火微炒, 取出放凉备用。牡丹皮炒焦: 取牡丹皮, 照生品

秸秆酶解工艺[J]. 农业机械学报, 2013, 44(1): 106–112.

[14] 黄崇杏, 王双飞, 杨崎峰, 等. 低压蒸汽爆破处理对蔗渣浆化学组分的影响[J]. 造纸科学与技术, 2005, 24(2): 16–18.

[15] Tanahashi M, Keiko T, Toshiyuki G, et al. Characterization of steam-exploded wood. II: Chemical changes of wood components by steam explosion[J]. Wood Research, 1988, 75: 1–12.

[16] Zhao H B, Kwak J H, Conrad Z Z, et al. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2): 235–241.

[17] Xu W L, Ke G Z, Wu J H, et al. Modification of wool fiber using steam explosion[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9): 2168–2173.

[18] 王许涛. 生物纤维原料汽爆预处理技术与应用研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2008: 1–104.