

基于竹材的超声萃取研究

王 承 傅佳佳*

(江南大学江苏省功能纺织品工程技术研究中心, 无锡 214122)

摘 要 利用超声波对竹材进行萃取处理, 对 2 组特定超声波参数, 即超声波探头深度 15mm、功率 200W (15mm-200W) 和超声波探头深度 15mm、功率 400W (15mm-400W) 进行对比研究, 寻找最佳的超声波处理条件。结果表明: 与空白实验相比, 超声波处理条件下, 通过高效液相色谱仪成功萃取出愈创木酚、5-羟甲基糠醛、香草酸、香兰素和芥子醇等参与竹木质素生物合成的酚类物质, 且酚类物质整体萃取率提高了 2.6 倍; 15mm-200W 超声波处理条件下, 萃取出的酚类物质含量均明显高于 15mm-400W 条件下萃取物的含量, 萃取过程中不使用化学试剂, 绿色环保无污染。

关键词 超声波, 竹材, 萃取率, 声化学萃取

Ultrasonic assisted extraction of bamboo

Wang Cheng Fu Jiajia

(Jiangsu Engineering Technology Research Center for Functional Textiles,
Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Ultrasound assisted extraction of bamboo in aqueous media was investigated. Two sets of specific ultrasonic parameter conditions (ultrasonic probe depth of 15mm and powder of 200W) and (ultrasonic probe depth of 15mm and powder of 400W) were assessed for the optimum ultrasonic extraction condition of bamboo. High performance liquid chromatography (HPLC) analysis indicated that ultrasound assisted extraction led to the extraction of guaiacol, 5-hydroxymethylfurfural, vanillic acid, vanillin and sinapyl alcohol related to the lignin biosynthesis process of the bamboo fiber, and improved 2.6-fold the extraction efficiency of the functional substances of the bamboo bast fiber powder compared with the control group. And results from the comparative analysis of different experiments indicated that ultrasonic treatment at probe depth of 15mm and powder of 200W was the optimum processing condition of bamboo extraction, which shown a higher extraction effect from bamboo as well as the environmental protection without pollution totally.

Key words ultrasonic, bamboo, extraction efficiency, sonochemical extraction

超声波作为一种振动能, 声音强度范围在 $10 \sim 1000 \text{ W/cm}^2$, 频率范围在 $20 \sim 100 \text{ kHz}$ ^[1]。超声波在介质中传播时, 通过自身具有的热效应、机械作用以及空化作用, 产生热学、电学、化学等一系列效应, 因此其应用广泛^[2-3]。

将超声波技术应用于生物质能源的加工处理是近年来的研究热点, 其中具有代表性的是天然植物中有效成分的强化提取^[2]。超声波用于植物有效成分提取的主要原理为: 高功率超声波产生的瞬时高

温、高加速度、高速振动以及强烈的搅拌作用和空化作用, 能够加速植物细胞壁的破坏和溶剂的进一步渗透, 使得植物中的有效成分快速溶解, 因而能够提高萃取效率, 缩短萃取时间, 并且可以避免高温对植物有效成分的破坏, 主要应用范围涉及精油、天然色素、多糖、黄酮类、有机酸、生物碱、油脂等多种物质的提取^[4]。马强等^[5]使用超声波对小茴香进行处理, 研究表明提取出的小茴香挥发油杀菌抑菌效果良好。此外, 还有多篇文献报道了利用超声强化提

基金项目: 国家自然科学基金(31470509, 31201134); “政府间国际科技创新合作”重点专项(2016YFE0115700); 江苏省产学研前瞻性研究项目(BY2016022-23); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX18-1837); 江苏高校品牌建设工程资助项目(PPZY2015B147); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51622A)

作者简介: 王承(1994-), 女, 硕士, 主要研究方向为生物酶处理纺织用纤维。

联系人: 傅佳佳(1983-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 从事纤维及其制品的功能改性研究工作。

取法,从薰衣草、当归、南果梨、胡椒、薄荷、迷迭香、姜黄、芳樟、鼠尾草和啤酒花等植物中提取挥发性精油^[2]。许瑞波等^[6]研究了超声波辅助提取山楂叶黄酮的工艺条件。包鸿慧等^[7]对超声波提取玉米蛋白粉中玉米黄色素的最佳工艺条件进行了研究。

自然界中木质纤维广泛存在于棉、竹、麻、秸秆和稻草秆等植物中^[8-9],竹子作为一种生长快速的木质纤维素生物质,分布十分广泛^[10]。近年来,作为一种可再生循环、可持续利用的自然资源,竹子因其本身具有的优越性能和极其强大的再生能力而备受关注^[10]。竹子主要由木质纤维素,即纤维素、半纤维素和木质素这 3 种高分子组成,进而构成复杂的刚性植物结构^[11-12]。木质材料萃取时其分子性质主要取决于所使用的溶剂以及其他参数。热水提取主要用于半纤维素和低相对分子质量木质素。Maekawa^[13]研究了以二甲亚砜(DMSO)为溶剂从竹笋中分离水溶性多糖,发现从竹笋中能够提取除淀粉以外的木聚糖、阿拉伯半乳聚糖和 α -葡聚糖。Song 等^[14]使用 170℃ 热水,从云杉木材中提取半纤维素。Vena 等^[15]利用碱从硬木中提取出半纤维素。

传统的提取方法一般都涉及苛刻的实验条件,如蒸汽爆破、碱或稀酸以及热水处理等^[16-17]。在很大程度上,超声波辅助提取木质材料的潜力并未被完全发掘,尤其是将超声波辅助提取技术应用在竹子这种天然材料上。本研究主要利用超声波探头仪对竹粉中的酚类物质进行萃取处理,水相体系下通过对 2 组特定超声波参数进行对比研究,进而对萃取物进行声化学研究分析,寻求最适宜的超声波处理条件,反应体系不使用化学试剂,绿色环保无污染。后期可进一步利用生物酶(如高能漆酶)对超声波萃取所得小分子物质进行催化聚合,以获得功能性(如染色或者抗菌功能)高聚物并将其用于纺织面料的开发和应用。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

5 年生毛竹粉末(过 100 目筛)。

超声波/微波联合萃取仪(SM-50 型),南京先欧仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-9600 型),北京瑞利分析仪器有限公司;25mL 离心机(Anke TGL-20B 型),南通宏大实验仪器有限公司;精密天平(CP114 型),奥豪斯仪器上海有限公司;单道可调移液器,百得实验仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet is 10 型),赛

默飞世尔科技有限公司;高效液相色谱仪(HPLC, Agilent Technologies 1100 型),安捷伦科技有限公司;全数字化核磁共振氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, Bruker Aduance III 型),德国布鲁克 AXS 有限公司;低温循环水浴槽(Grant LTC2 型),英国固蓝特仪器有限公司;基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪(Microflex LT 型),美国布鲁克道尔顿有限公司;冷冻干燥机(FD-1A-50 型),北京博医康实验仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 超声实验条件的确定

在前期工作中,通过对超声波探头深度以及超声波处理功率进行优化设计,依据超声波反应系统的量热特性以及放射量测定特性进行一系列实验,从而完成对超声波体系的参数校正^[18]。结果表明:超声波探头深度为 15mm、处理功率为 200W(简写为 15mm-200W)和超声波探头深度为 15mm、处理功率为 400W(简写为 15mm-400W)为较适宜的实验条件。

1.2.2 绘制温度变化曲线

在超声波反应器中注入 10mL 去离子水,反应时间设置为 30min,其中超声时间为 2s,间隔时间为 4s,利用超声波仪器自带的温度传感器对 2 组超声波处理条件(15mm-200W)和(15mm-400W)下反应器内去离子温度变化进行实时记录,每隔 1min 记录一次温度值,绘制温度变化曲线。

1.2.3 萃取过程

设置实验浴比为 1:10(质量比),即称取 0.8g 原竹粉,加入 8mL 去离子水,在上述 2 组超声波处理条件下进行超声处理。同时打开低温循环水浴槽,根据去离子水温度变化情况,选择 40℃ 进行恒温控制,每组实验重复进行 5 次。超声处理完毕收集反应液,在转速为 10000r/min 条件下离心处理 10min,过滤后取上清液,装入离心管,称量上清液体积。对上清液进行冷冻干燥处理,24h 后收集所得固体,对固体进行称重并记录。为了进行对比,同时进行了空白实验,即在实验浴比为 1:10 条件下,不进行超声处理,反应时间为 30min。

通过冷冻干燥后固体质量与原竹粉总质量的比值计算萃取率,5 次实验消耗的原竹粉总量为 4.0g,萃取率计算方法见式(1):

$$\text{萃取率} = \frac{\text{冷冻干燥后固体质量}}{\text{原竹粉总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3 测试与表征

分别取上述 3 组实验条件下所得上清液 5 μL ,

置于高效液相色谱仪中进行测试,色谱柱为 C18 管,使用紫外吸收检测器在波长 280nm 处进行测试。采用线性梯度从 60% 的乙腈和 40% 的水开始,最终达到浓度 90% 的乙腈和 10% 的水来进行分离。为实现定量分析,同等条件下对酚类和半纤维素组分的标准物质进行测试。

分别取上述 3 组实验条件下所得冷冻干燥的固体样品 25mg,将样品完全溶解于 0.5mL 重水 (D_2O) 后,放入全数字化核磁共振氢谱仪进行测试,内标为四甲基硅烷。

分别取上述 3 组实验条件下所得冷冻干燥的固体样品,采用傅里叶变换红外光谱仪进行固体全反射红外测试,扫描范围 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

分别取上述 3 组实验条件下所得上清液,放入紫外-可见分光光度计进行吸光度测试,测试范围 $240\sim 400\text{nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 超声波处理条件对去离子水温度的影响

图 1 为超声波处理条件不同时去离子水温度变化曲线图。由图看出:在 15mm-400W 超声波处理条件下,超声波反应器内去离子水温度上升速度更快,且趋于平缓时所达温度更高,温度维持在 45°C 左右;而在 15mm-200W 条件下,去离子水的升温速度较为平稳,最高温度接近 40°C 且保持平稳。由图还可以看出:经过超声处理的去离子水温度均逐渐升高,反应时间为 50min 左右时,去离子水温度趋于平稳,且保持在 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 之间;在 15mm-400W 超声波处理条件下,去离子水温度趋于平缓时的温度更高,这与前期超声波体系校正过程中,15mm-400W 条件下系统能量输入值更高的结论相符。结合超声波处理条件下去离子水温度的变化情况,选择 40°C 作为超声波处理时循环水浴槽的温度。

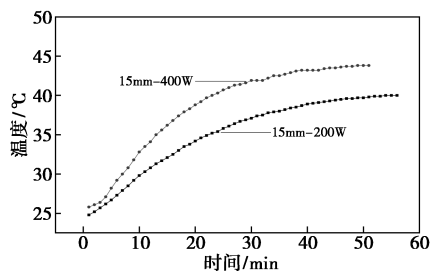


图 1 超声波处理条件不同时去离子水温度变化曲线图

2.2 萃取率分析

根据萃取率计算公式可得:在 15mm-400W 超声波处理条件下,竹材中物质萃取率达 3.42%,明

显高于空白实验的萃取率(1.29%)。进一步分析可知:超声波处理可以提高竹材中物质的萃取率,且在 15mm-400W 超声波处理条件下,竹材中物质的萃取率略高于 15mm-200W,但是两者差异不大,萃取率十分接近。同时,与空白实验进行对比,发现经过超声波处理后竹材中物质的萃取率均提高了 2.6 倍,可见超声波是一种能够促进竹材中物质萃取的有效方法。图 2 为不同实验条件下竹材中物质的萃取率。

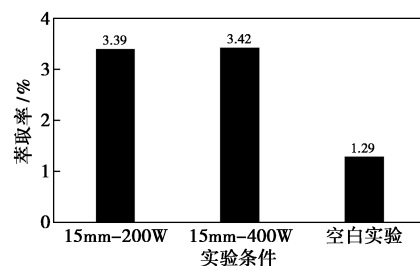


图 2 不同实验条件下竹材中物质的萃取率

2.3 HPLC 测试

图 3 为不同实验条件下萃取物的含量。由图可以看出:经过超声波处理后,5-羟甲基糠醛、香草酸、香兰素、芥子醇、愈创木酚等参与竹木质素生物合成的酚类物质被成功萃取出来,其中 15mm-200W 超声波处理条件下萃取出的芥子醇质量浓度达 1.988mg/mL ,相比之下,空白实验中上述酚类物质未被成功萃取,含量均为零。15mm-200W 超声波处理条件下,萃取出的酚类物质含量均明显高于 15mm-400W 条件下酚类物质含量,萃取效果更佳。

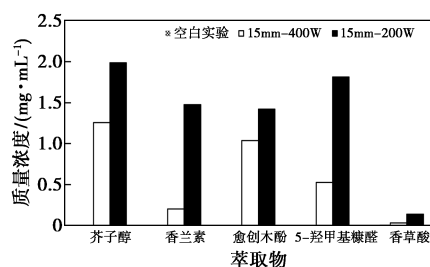


图 3 不同实验条件下萃取物的含量

超声波的萃取作用,主要是通过超声波的空化效应,增强细胞壁的渗透性^[18],从而促进细胞中可萃取物质的释放。竹木质素作为典型的草木质素,主要由对香豆醇、松柏醇和芥子醇组成,彼此之间互相联系,并且随着竹子的快速生长,不同竹节之间的木质化程度也不相同^[19-20]。传统的提取工艺主要使用碱、酸等萃取木质材料中的木质素,提取过程中会使用、排放大量带有腐蚀性的化学物质,易对环境造成污染和破坏。超声波可以在不添加任何化学溶剂

的情况下,在水介质中对竹材中的木质素进行有效萃取,萃取过程绿色无污染。

2.4 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 4 为不同实验条件下萃取物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可知:化学位移 $\delta=4.70$ 处的物质为溶剂 D_2O ,3 种实验条件下萃取物的出峰情况相似,无明显变化; $\delta=3.81$ 、 3.75 、 3.65 、 3.19 处的物质推测为单取代烷烃, $\delta=6.83$ 和 7.41 处的物质推测为芳香类物质。

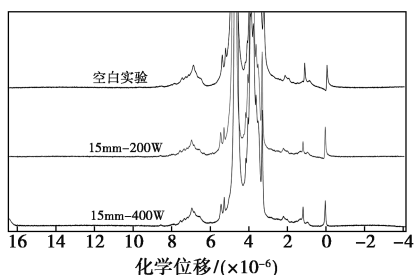


图 4 不同实验条件下萃取物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.5 FT-IR 分析

图 5 为不同实验条件下萃取物的 FT-IR 谱图。由图可知: 2917cm^{-1} 处的吸收峰与非纤维素多糖有关联; 1637cm^{-1} 处的吸收峰为 O-H 的弯曲振动,由吸附于纤维素中的水分子造成; 1632cm^{-1} 处的吸收峰与木质素有关; 1425cm^{-1} 处的吸收峰与纤维素和木质素有关; 1163cm^{-1} 的吸收峰与纤维素和半纤维素有关; 1050cm^{-1} 附近的吸收峰由 -C-O- 伸缩振动造成,这与纤维素以及半纤维素有关^[21]; 1604cm^{-1} 、 1246cm^{-1} 处的吸收峰与木质素有关,分别为苯环的伸缩振动以及 O-H 弯曲振动造成^[3]。由图还可以看出,3 条 FT-IR 谱图曲线趋势基本一致,说明超声波作用于竹材不会改变其化学键和官能团,超声波处理之后竹材内部的分子结构不会改变,竹材的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素。由此可见,超声波处理是一种温和的处理方式。

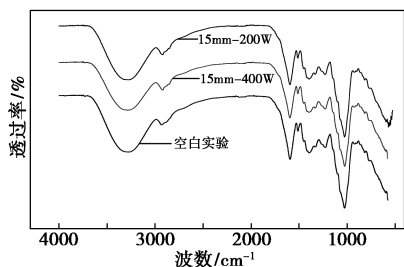


图 5 不同实验条件下萃取物的 FT-IR 谱图

2.6 UV-Vis 分析

图 6 为不同实验条件下萃取物的 UV-Vis 谱

图。木质素作为一种芳香化合物,在紫外波段有着很强的吸收,木质素在波长 $200\sim 208\text{nm}$ 以及 $260\sim 280\text{nm}$ 之间一般会出现 2 个吸收峰,根据图 6 推测波长 280nm 处的吸收峰与木质素有关。由图 6 可以看出:15mm-200W 超声波处理条件下,吸光度明显高于其他 2 种实验条件的吸光度,说明该条件下萃取的木质素含量最高。

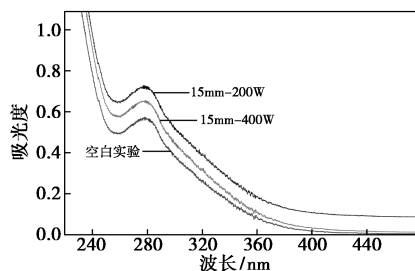


图 6 不同实验条件下萃取物的 UV-Vis 谱图

3 结论

(1)与空白实验相比,超声波处理条件下愈创木酚、5-羟甲基糠醛、香草酸、香兰素和芥子醇等参与竹木质素生物合成的酚类物质被成功萃取,且竹材中酚类物质的萃取率提高了 2.6 倍。超声波是一种能有效促进竹材中功能物质萃取的方法。

(2)适宜的超声处理条件为:超声波功率 200W,探头深度为 15mm,浴比为 1:10,反应时间 30min,在该条件下,萃取出的酚类物质含量明显高于 15mm-400W 条件下的酚类物质含量,整体萃取效果更佳。

(3)超声波作用于竹材不会改变其化学键和官能团,其分子结构不会改变,超声波处理为一种温和的处理方式。此外,作为一种新型提取方式,超声波提取不使用化学溶剂,绿色无污染,后续可进一步深入探索研究利用高能漆酶对超声波萃取所得的酚类物质进行催化聚合,以获得功能性新型高聚物并应用于纺织功能材料。

参考文献

- [1] O'Donnell C P, Tiwari B K, Bourke P, et al. Effect of ultrasonic processing on food enzymes of industrial importance[J]. Trends in Food Science & Technology, 2010, 21(7): 358-367.
- [2] 毕良武, 赵振东, Mircea V, 等. 超声波技术在生物质资源加工领域的应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(s1): 138-42.
- [3] 王承, 段君禄, 刘文, 等. 竹子的超声波处理研究[J]. 化工新材料, 2018, 46(4): 247-250.

- [4] 涂宝军,马利华,秦卫东,等.超声波辅助提取山药皮多酚工艺及酚类的鉴别研究[J].中国食品添加剂,2014(1):120-126.
- [5] 马强,何璐,王玉龙,等.小茴香挥发油超声波提取工艺优化及抗菌活性研究[J].安徽农业科学,2007,35(7):1912-1913.
- [6] 许瑞波,赵跃强,鲁升丽,等.山楂叶黄酮的超声提取、精制及抗氧化性研究[J].食品研究与开发,2007,28(4):64-69.
- [7] 包鸿慧,曹龙奎,周睿.旋转回归实验优化超声波提取玉米黄色素的工艺研究[J].中国食品添加剂,2007(2):112-115.
- [8] Beg M D H, Pickering K L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: effects on physical and mechanical properties[J]. Composites Part A, 2008, 39(7):1091-1100.
- [9] Haq M, Burgueño R, Mohanty A K, et al. Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers[J]. Composites Science & Technology, 2008, 68(15/16):3344-3351.
- [10] Peng H, Hu Z, Yu Z, et al. Fractionation and thermal characterization of hemicelluloses from bamboo (*Phyllostachys pubescens* mazel) culm[J]. Bioresources, 2011, 7(1):27-32.
- [11] Xu F, Yu J, Tesso T, et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques; a mini-review[J]. Applied Energy, 2013, 104(2):801-809.
- [12] Yan Y, Wang H, Fang L, et al. Bamboo fibers for composite applications; a mechanical and morphological investigation[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(6):2559-2566.
- [13] Maekawa E. Isolation and fractionation of water-soluble polysaccharides from bamboo shoot[J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 2008, 39(12):2281-2289.
- [14] Song T, Pranovich A, Holmbom B. Hot-water extraction of ground spruce wood of different particle size[J]. Bioresources, 2012, 7(3):4214-4225.
- [15] Vena P F, García-Aparicio M P, Brienzo M, et al. Effect of alkaline hemicellulose extraction on kraft pulp fibers from eucalyptus grandis[J]. Journal of Wood Chemistry & Technology, 2013, 33(3):157-173.
- [16] Longue Junior D, Colodette J L, Gomes V J. Extraction of wood hemicelluloses through NaOH leaching[J]. Cerne, 2010, 16(4):423-429.
- [17] Aaron S, Mousa A A M, Taylor K E, et al. Oxidative coupling of various aromatic phenols and anilines in water using a laccase from *Trametes villosa* and insights into the 'PEG effect' [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011, 87(1):21-32.
- [18] Gonçalves I, Silva C, Cavaco-Paulo A. Ultrasound enhanced laccase applications[J]. Green Chemistry, 2014, 17(3):1362-1374.
- [19] Bai Y Y, Xiao L P, Shi Z J, et al. Structural variation of bamboo lignin before and after ethanol organosolv pretreatment [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14(11):21394-21413.
- [20] Li M F, Sun S N, Xu F, et al. Ultrasound-enhanced extraction of lignin from bamboo (*Neosinocalamus affinis*): characterization of the ethanol-soluble fractions [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(2):243-249.
- [21] 傅丽娜. 基于纤维素酶、木聚糖酶的竹处理研究初探[D]. 无锡, 江南大学, 2013.

收稿日期:2018-11-08

修稿日期:2019-12-15

(上接第244页)

- [2] 宋丽丽,高亚男,陈思敏,等.壳聚糖的化学改性及其衍生物的抗氧化活性研究进展[J].中国药师,2018,2(21):320-323.
- [3] 崔文慧,郭芹,李庆鹏,等.壳聚糖及壳聚糖-柠檬酸结构性质和功能性质的比较[J].食品科学,2017,38(5):134-141.
- [4] Karimi A, Shahrooz R, Hobbenaghi R, et al. Mouse bone marrow-derived mast cells induce angiogenesis by tissue engineering in rats; histological evidence[J]. Cell Journal, 2018, 19(4):578-584.
- [5] Sharmeen S, Rahman A F M M, Lubna M M, et al. Polyethylene glycol functionalized carbon nanotubes/gelatin-chitosan nanocomposite; an approach for significant drug release[J]. Bioactive Materials, 2018, 3(3):236-244.
- [6] 钱宇,汪慧超,薛秀恒,等.壳聚糖甘油二酯微乳液的制备、表征及稳定性研究[J].中国油脂,2017,42(11):28-32.
- [7] Anisha B S, Sankar D, Mohandas A, et al. Chitosan-hyaluronan/nano chondroitin sulfate ternary composite sponges for medical use[J]. Carbohydr Polym, 2013, 92(2):1470-1476.
- [8] 龙德武,吴国忠,秦宗英,等.辐射法降解壳聚糖及其抑菌性能的研究[J].高分子材料科学与工程,2005,21(6):240-242.
- [9] Avadi M R, Mahdavinia G, Sadeghi A M, et al. Synthesis and characterization of *N*-diethyl methyl chitosan[J]. Iranian Polymer Journal (English Edition), 2004, 13(5):431-436.
- [10] Patrulea V, Applegate L A, Ostafe V, et al. Optimized synthesis of *O*-carboxymethyl-*N,N,N*-trimethyl chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 122:46-52.
- [11] He G, Chen X, Yin Y, et al. Synthesis, characterization and antibacterial activity of salicyloyl chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3):1274-1278.
- [12] Li B, Shan C L, Zhou Q, et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde [J]. Marine Drugs, 2013, 11(5):1534-1552.
- [13] Tang H, Zhang P, Kieft T L, et al. Antibacterial action of a novel functionalized chitosan-arginine against gram-negative bacteria[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(7):2562-2571.
- [14] Khalil E S, Saad B, Negim E S M, et al. Novel water-soluble chitosan derivative prepared by graft polymerization of dicyandiamide: synthesis, characterisation, and its antibacterial property[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(6):116.
- [15] 董卫民,左华江,吴丁财,等.季铵盐高分子抗菌剂的工艺优化与抗菌性能研究[J].离子交换与吸附,2011,27(1):1.
- [16] Xiao B, Wan Y, Zhao M, et al. Preparation and characterization of antimicrobial chitosan-*N*-arginine with different degrees of substitution[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(1):144-150.

收稿日期:2018-11-30

修稿日期:2020-01-02