

高沸醇溶剂法提取烟梗中木质素的研究

郑永杰, 马林, 寇霄腾, 张锐

(郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以1,4-丁二醇水溶液为溶剂,采用高沸醇溶剂法从烟梗中提取木质素.其最佳提取条件为:烟梗原料50 g(干质量),采用1,4-丁二醇水溶液($V(\text{醇}):V(\text{水})=9:1$),固液比(g:mL)为1:10,加入少量浓 H_2SO_4 作为催化剂,在220℃下对烟梗进行蒸煮2 h,木质素收率最高.采用紫外光谱和红外光谱对其结构进行表征,结果表明,高沸醇溶剂法提取的烟梗木质素具有木质素类化合物的典型结构特征.

关键词:高沸醇溶剂法;1,4-丁二醇;烟梗;木质素

中图分类号:TS411 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.012

Extraction of lignin from tobacco stem with high boiling solvent

ZHENG Yong-jie, MA Lin, KOU Xiao-teng, ZHANG Rui

(College of Tobacco Sci. and Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Lignin was extracted from the tobacco stem with aqueous solution of 1,4-butanediol as extracting reagent by high boiling extraction. The best extracting conditions were as follows: 50 g desiccated tobacco stem, the volume ratio of 1,4-butanediol: water 9:1, the solid-liquid ratio (g: mL) 1:10, a small amount of concentrated H_2SO_4 as catalyst, the extraction temperature 220℃, reaction time 2 h, and the yield was the highest. The chemical structure of the tobacco stem lignin was characterized by UV and FTIR. The results showed that lignin from tobacco stem using high boiling solvent had the typical characteristics of lignin compounds.

Key words: high boiling solvent (HBS); 1,4-butanediol; tobacco stem; lignin

0 引言

烟梗是烟草工业的副产物,约占烟叶质量的25%~30%^[1].其主要成分是细胞壁物质如纤维素、半纤维素、木质素以及多糖等.作为烟草生产大国,我国每年大概有数十万吨烟梗资源^[2].烟梗中木质素对烟草内在品质及风味有不利影响,抽吸时还会产生多种有害成分^[3-4],故烟梗在卷烟产品中的用量受到了很大的限制.此外,还有大量烟梗得

不到有效利用,造成资源浪费和环境污染^[5].从烟梗中分离木质素,有利于更好地研究烟梗成分,改善其质量,提高烟梗在卷烟中的使用价值.

高沸醇溶剂法 HBS (high boiling solvent) 提取木质素具有无污染、节能等优点^[6].此方法可以有效地把木质素从植物纤维中分离出来,并较好地保持了木质素原有的结构和化学活性.目前,用此方法提取烟梗中木质素的研究尚未见报道.因此,本文将

收稿日期:2012-02-29

作者简介:郑永杰(1986—),女,河南省开封县人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为卷烟工艺学.

通信作者:马林(1964—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草生物技术和卷烟工艺.

木质素的最佳工艺条件.

1 实验

1.1 材料与试剂

烟梗,郑州卷烟厂提供;高沸醇溶剂(HBS),选用1,4-丁二醇,郑州派尼化学试剂厂产,纯度达99%以上;浓 H_2SO_4 (AR,98%),苯(AR),乙醇(AR),烟台市双双化工有限公司产.

1.2 主要仪器

CJF—1型不锈钢高压反应釜,巩义市英峪高科仪器厂产;FT—IR200型傅里叶红外分光光度计,美国尼高力产;TU—1800PC紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;XYJ—A电动离心机,金坛市恒丰仪器厂产;DZF—6020真空干燥箱,上海鸿都电子科技有限公司产.

1.3 烟梗中木质素含量的测定

烟梗中木质素含量按YC/T 347—2010方法测定.烟梗中酸不溶木质素的含量为4.69%.

1.4 烟梗中木质素的分离提取

挑选大小均匀的烟梗,清理烟梗中的泥块、石子等杂物,在60℃下干燥至恒重,干燥后用粉碎机粉碎,过60目筛,制得干燥烟梗粉末,即实验样品,备用.

称取约50.0g烟梗粉末,置于1L不锈钢高压反应釜内.加入一定浓度的1,4-丁二醇水溶液和少量浓 H_2SO_4 (催化剂),充分混合,在相应设计的温度下,保持一定的时间,此时木质素将溶解于高沸醇中.到达预定时间后,降温,取出釜内混合物,真空过滤得滤液和滤渣.用80℃左右的水洗涤滤渣3次,以除去残留的1,4-丁二醇.将洗涤液和滤液合并,室温下加入3倍体积的水并搅拌15min,即有大量木质素沉淀出来.然后减压抽滤,并用60℃左右的热水洗滤饼3次,最后经离心脱水、真空干燥,得到棕色粉末状的木质素.滤液经减压蒸馏脱去水分,浓缩至含1,4-丁二醇90%左右,即可重新循环使用.

1.5 烟梗木质素得率的测定

将分离得到的烟梗木质素真空干燥24h,称量.木质素得率由下式计算:

$$\text{木质素得率} = \frac{\text{分离所得木质素质量}}{\text{烟梗干物质质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

木质素得率通常受反应温度、萃取时间、固液比(g:mL)及1,4-丁二醇体积分数的影响.本实验通过不同试验条件下的比较、优化,以得出高沸醇提取烟梗木质素的最佳条件.

2.1 反应温度对木质素得率的影响

称取烟梗50g,料液比1:10,以1,4-丁二醇为溶剂,加入少量浓 H_2SO_4 ,混合均匀后保温2h,反应温度对木质素得率的影响见图1.

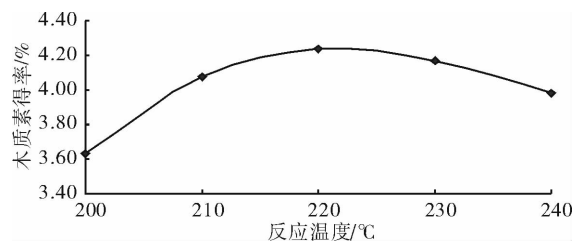


图1 反应温度对木质素得率的影响

温度是影响木质素分离提取效果的一个关键因素.从图1可以看出,反应温度为200℃~220℃时木质素的得率随着温度的升高而增大,在220℃时达到最大值,当反应温度高于220℃时,随反应温度升高木质素得率呈下降趋势.这是因为反应温度越高,所提取出来的木质素有一部分可能发生分解导致得率下降,而且温度越高,对设备的耐压要求越高,能耗越大;温度低于200℃时,木质素的得率也较低,可能是因为反应温度过低,蒸煮不彻底,造成木质素分离不完全.所以反应温度为220℃时木质素得率最大.

2.2 萃取时间对木质素得率的影响

当烟梗为50g,料液比1:10,反应温度220℃,以1,4-丁二醇为溶剂,萃取时间对提取木质素效果的影响见图2.

由图2可以看出,随保温时间的增加木质素得率先升高后下降.这可能是由于反应时间过长,发生了副反应,导致木质素得率下降^[7].所以最佳保温时间为2h,此时最高提取率为4.24%.

2.3 固液比对木质素得率的影响

在反应温度220℃,萃取时间为2h时,以1,4-丁二醇为溶剂,固液比对木质素得率的影响见图3.

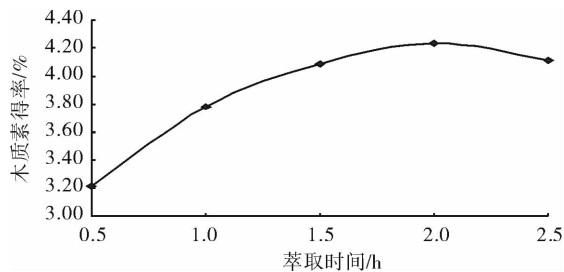


图2 萃取时间对木质素得率的影响

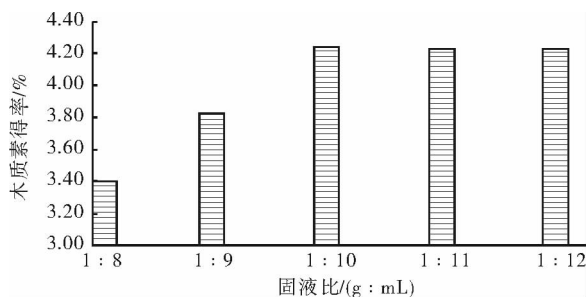


图3 固液比对木质素得率的影响

从图3可以看出,固液比为1:10时木质素得率最大,当高于此固料比时提取量没有明显变化.液体用量少,不利于溶剂与原料充分作用,影响木质素的提取,当固液比高于1:10时得率无明显变化,说明在1:10时液体已经充分与原料接触,所以增加液体用量对得率无明显作用.因此,选择固液比1:10为宜.

2.4 1,4-丁二醇体积分数对木质素得率的影响

在固液比为1:10,反应温度220℃,萃取时间为2h下,考察1,4-丁二醇体积分数对木质素得率的影响,实验结果见图4.

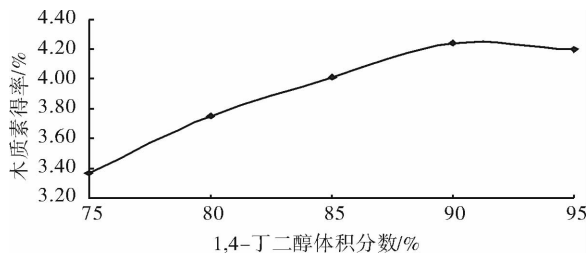


图4 1,4-丁二醇体积分数对木质素得率的影响

由图4可知,随着1,4-丁二醇体积分数增加,得率先增加后下降.相同温度条件下,1,4-丁二醇的浓度越大木质素得率越高.1,4-丁二醇的浓度较低时,对木质素的溶解不充分,导致得率下降.1,4-丁二醇体积分数超过90%时,得率也有所下降,这可能是由于醇含量过大,1,4-丁二醇水溶液的极性变小,从而降低了木质素的提取.故选择1,4-丁二醇体积分数为90%.

2.5 烟梗木质素红外光谱及紫外光谱分析

真空干燥后的HBS木质素是一种棕色粉末,可溶于高沸醇或酚类溶剂,但不溶于水.对上述最佳条件下提取的烟梗HBS木质素进行红外、紫外光谱分析,其结果如图5,图6所示.图谱与文献[8]介绍的相似,说明产品纯度较高.由表1可知,烟梗HBS木质素具有木质素类化合物的典型结构,含有甲基、酚羟基和羰基等化学活性基团.烟梗HBS木质素紫外图谱中,在210nm左右具有最强的吸收峰,是共轭烯键的吸收带,说明木质素具有较大的不饱和性.

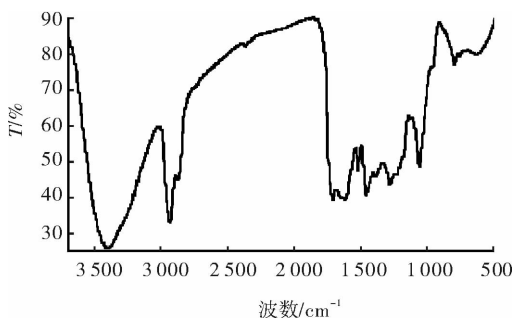


图5 烟梗木质素的红外光谱图

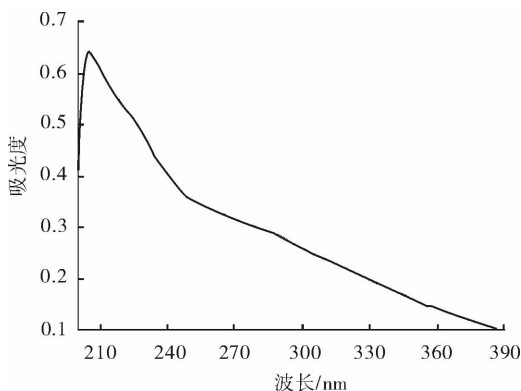


图6 烟梗木质素的紫外光谱图

表1 烟梗木质素的红外光谱分析表

吸收波数/cm ⁻¹	吸收峰归属
3426	O—H 伸缩振动
2935	甲基、亚甲基中的 C—H 伸缩振动
1708	羰基中的 C=O 伸缩振动
1610	芳香环的骨架振动(C=C 伸缩振动)
1460	甲基、亚甲基的 C—H 弯曲振动
1265	芳环上的 C—O 伸缩振动
1046	C—O—C 的伸缩振动

3 结论

采用高沸醇溶剂法提取烟梗木质素的优化工

艺条件是:绝干烟梗原料 50 g,少量浓 H_2SO_4 作为催化剂,与 90% 的 1,4-丁二醇按固液比 1:10 的比例在高压反应釜内混合,220 °C 下反应 2 h;提取液经水沉淀、过滤,真空干燥后木质素得率最高。经图谱表征,该法提取的木质素较好地保持了木质素原有的结构,可用于进一步的热裂解分析研究。

参考文献:

- [1] 唐家骏. 烟梗的利用[J]. 资源节约和综合利用,1991(2):30.
- [2] 彭靖里,马敏象,吴绍情. 论烟草废弃物的综合利用技术及其发展前景[J]. 中国资源综合利用,2001,15(8):18.
- [3] Gong C R, Yuan H T, Chen J H, et al. Studies on amylase and degradation of starch and pigment of tobacco leaf during process of flue-curing[J]. ASC,2004,3(12):921.
- [4] Eduardo R B, Gabriela M R, Marco A O, et al. Bioconver-

sion of lutein using a microbial mixture-maximizing the production of tobacco aroma compounds by manipulation of culture medium[J]. Appl Microbiol Biot,2005,68:174.

- [5] 周长春,安毅,陈晓春. 用生物技术降解木质素提高烟梗使用价值初探[C]//中国烟草学会工业专业委员会 2005 烟草化学学术研讨会,北京:中国烟草学会,2005:360-361.
- [6] Orlandi M, Canevali C, Rindone B, et al. Biominetic approach to lignin degradation: A mechanistic study of metallo-salen catalysed oxidation of lignin and lignin model compounds[C]//7th European Workshop on Lignocelluloses and Pulp, Turku: Abo Akademi, 2002:369-373.
- [7] Yuan X Z, Li H, Zeng G M, et al. Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol-water and 2-propanol-water mixture[J]. Energy, 2007, 32(11):2081.
- [8] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

(上接第 50 页)

价风格特征明显,香气特征突出,烟气细腻,劲头适中,余味干净,且致香成分含量最高,常规化学成分含量适中,因此确定此条件为最佳白肋烟烘焙处理条件。

3 结论

研究了白肋烟烘焙过程中不同烘焙条件对白肋烟致香成分、常规化学成分以及感官质量的影响。简单相关分析表明:白肋烟碱性致香成分中吡嗪类、吡啶类以及碱性致香成分总量与感官指标中风格特征、丰满程度、透发性、细腻程度、成团性、干燥感以及干净程度呈极显著正相关,与刺激性达到极显著的负相关。典型相关分析表明:白肋烟碱性致香成分以及常规化学成分对白肋烟感官质量起着重要的影响,与感官指标均达不同程度的显著相关。典型相关分析结果与简单相关结果有部分结果存在差异,这种差异是由各种方法自身的局限性造成的。在分析白肋烟碱性致香成分以及常规化学成分对感官质量影响的基础上,结合白肋烟不同烘焙

条件下白肋烟化学成分含量以及感官质量得分最终确定最佳的白肋烟烘焙条件:烘焙温度 120 °C,空气含湿量 400 g/kg,终端含水率 8%。

参考文献:

- [1] 陈良元. 卷烟加工工艺[M]. 郑州:河南科学技术出版社,2002:192-197.
- [2] Matsukuar M, Takahashi K, Ishiguro S. Composition of semivolatiles from roasted tobacco[J]. Agr Biol Chem, 1983,47(10):2281.
- [3] 谢剑平,赵明月,吴鸣,等. 白肋烟重要香味物质组成的研究[J]. 烟草科技,2002(10):3.
- [4] 毕丽莎,刘志华. 美拉德反应产物的抗氧化性及在烟草中应用研究进展[J]. 云南化工,2010(1):44.
- [5] 堵劲松,王宏生,王兵,等. 白肋烟加工工艺技术研究[J]. 烟草科技,2001(6):3.
- [6] 李丹,黄龙,朱巍,等. 反相高效液相色谱法测定烟叶中的游离氨基酸[J]. 烟草科技,2003(2):20.
- [7] 唐起义,冯明光. 实用统计分析及其 DPS 数据处理系统[M]. 北京:科学出版社,2002:670-675.