水稻秸秆石油醚和乙醇萃取物的组成分析

宫贵贞* 曹 洪
(徐州工程学院 化学化工学院 徐州 221111)

摘 要 用石油醚和乙醇在索式萃取器中对水稻秸秆进行了萃取,萃取物用傅里叶转换红外光谱仪(FTIR)和气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)分析。结果表明,乙醇和石油醚的萃取率分别为 8% 和 6%。萃取物中共检测到 40 种物质,主要分为醇酚(APs)、醛、酮、酸、酯、烃(HCs)及含氮化合物(ONs)7 种类别。其中,石油醚萃取物中酯、HCs 和 APs 3 类物质含量较高,总的相对含量为 91.7%;乙醇萃取物中 HCs、酸、酯及 APs 含量较高,总的相对含量为 83.9%。该研究在开发稻秆的高附加值利用方面具有重要的基础理论意义。

关键词 水稻秸秆,萃取,FTIR,GC/MS 分析
中图分类号:O636 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2014)06-0726-06
DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30450

目前 80% 以上的能源与有机原料来自于化石能源,由于化石能源可开采量的减少及其使用过程中带来的环境问题,促使各国努力寻找与开发清洁的可替代能源[1]。生物质不仅具有产量巨大和可再生等优点,同时可制备成液体燃料作为清洁能源使用[2-3],还可从中获取多种有机化工原料及制备各种功能材料[4],故引起全球的广泛关注[5]。我国是一个农业大国,生物质资源十分丰富,每年形成的农业废弃物约有 7 亿 t,其中稻草秸秆 1.8 亿 t[6]。但目前在我国作为能源利用的还不到其总量的 1%,且利用方式还很落后,主要是直接燃烧。这种方式不仅效率低下,浪费资源,还造成了严重的环境污染。因此,开发生物质的高效利用技术在我国显得更加迫切和重要。生物质高效利用的重要前提是对其组成结构的充分了解。虽然生物质基本上由以纤维素、半纤维素和木质素为主的有机大分子成分组成,但不同生物质或同一物种不同部分的组成差异也较大。这种组成的复杂性、不均一性及其难溶性,使之对生物质分子结构的研究比较困难。目前较多采用破坏性的处理方法如热解[7-9]、超临界液化[10-11]和生物降解[12]等方法使之降解,通过对其产物的分析来推测原料组成。由于这些过程严重破坏了生物质的结构,不能真实反映其结构信息。人们对生物质成分间键合的方式、其中嵌布的小分子物质和确切的分子结构迄今尚未充分认识。致使对其解聚机理和液化方式等生物质的高效利用缺乏可靠的理论指导,因而生物质转化研究仍然存在组分利用、技术利用的单一性及缺乏系统技术集成和生态过程工程研究的问题[6]。

在温和条件下,溶剂萃取可使游离或通过弱键结合嵌布于生物质大分子结构中的低分子物质溶出。溶剂萃取属于非破坏性分离,可相对真实反映生物质的分子结构。这些低分子物质不仅对于研究生物质的结构有重要的价值,其有效提取还可实现生物质的非燃料用途。溶剂萃取用于秸秆的研究,较多的是采用破坏性方法降解后再用溶剂萃取[13-14],或用于脱蜡研究[15]。温和条件下直接用溶剂对秸秆进行萃取并研究其中化合物组成的鲜有报道。本文采用石油醚和乙醇在索式萃取器中对水稻秸秆进行了萃取。通过傅里叶转换红外光谱仪(FTIR)和气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)对产物进行分析,可望从分子水平上深入了解生物质的组成结构,为有效利用生物质资源生成其它高附加值化学产品提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原料、试剂和仪器

实验选用江苏徐州地区的水稻秸秆。将水稻秸秆用去离子水清洗后自然风干,剪成 2 ~ 3 cm 的小

2013-09-04 收稿,2013-12-10 修回,2014-01-12 接受
通讯联系人:宫贵贞,讲师; Tel:0516-83689723; E-mail:ggz72@163.com; 研究方向:碳资源的高附加值利用

段后用多功能粉碎机粉碎,过 178 μm 筛,真空干燥后置于干燥器中备用。所用试剂石油醚(沸程 30 ~ 60 ℃,广东光华科技股份有限公司)、乙醇(天津市大茂化学试剂厂)均为分析纯试剂,所有有机溶剂均经旋转蒸发仪蒸馏后使用。

RE52CS-1 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);DHT 型搅拌调温电热套(山东鄄城华鲁电热仪器有限公司);DZF6020 型真空干燥箱(上海贺德实验设备有限公司);ALPHA 型傅里叶转换红外光谱仪(FTIR,德国 Bruker 公司)和 7890-5975C 型气相色谱-质谱联用仪(GC/MS,美国Agilent公司)。

1.2　实验方法

用电子天平称取两份干燥的稻秆 2.5 g,分别用 120 mL 石油醚、乙醇于改良型索氏萃取器中对其进行连续萃取 10 h。待冷却后过滤,滤饼分别用相应的石油醚和乙醇进行多次洗涤。滤饼置于真空干燥箱中干燥,得萃余残渣,用电子天平称重后用红外进行分析。滤液用旋转蒸发仪在常压下蒸除大部分溶剂,然后将浓缩液移至样品瓶中,使剩余少量溶剂自然挥发至恒重,得到石油醚萃取物(PEE)和乙醇萃取物(EE),称重、分析。

1.3　分析方法

FTIR 分析采用 KBr 压片,在 400 ~ 4000 cm^{-1}波数范围内扫描。GC/MS 分析,DB-5 MS 型石英毛细管柱(30.0 m × 250 μm × 0.25 μm);He 气为载气,流速 1.0 mL/min;分流比 50∶1,进样量 1 μL。进样口温度 250 ℃;EI 源,离子化电压 70 eV,离子源温度 230 ℃;质量扫描范围 29 ~ 400 amu。升温程序为:起始温度 60 ℃,保温 3 min,以 10 ℃/min 升温速率升至 100 ℃,保温 2 min,再以 10 ℃/min 升温速率升至 250 ℃,保温 3 min。对鉴定化合物按 PBM 法与 NIST05a 谱库化合物标准谱数据进行计算机检索对照,根据置信度或相似度确定化合物的结构。对于谱库难于确定的化合物则依据 GC 保留时间、主要离子峰及特征离子峰、分子量和同位素峰等与文献色谱、质谱资料相对照进行解析,各组分的相对含量采用峰面积归一法进行积分计算。

2　结果与讨论

2.1　萃取率

石油醚和乙醇的萃取率分别为 6% 和 8%,乙醇的萃取率高于石油醚,可能由于乙醇的极性大于石油醚。生物质是以纤维素、半纤维素和木质素为主要成分相互作用形成三维网状立体结构。立体网状大分子结构相中间可能还存在一些由氢键、范德华力等相互作用力束缚的极性小分子。而极性分子比如乙醇可以破坏这些作用力,从而使一些物质游离出来进入溶剂中。

2.2　萃取物的 FTIR 分析

如图 1 所示为石油醚和乙醇萃取物的 FTIR。图中所示在 3500 ~ 3300 cm^{-1}间宽而强的吸收峰表示可能是—COOH、醇及苯酚中的 OH 所形成缔合结构的伸缩振动吸收峰,在两种萃取物的谱图中,该峰均为强吸收,表明 OH 缔合结构在 2 种萃取物中占有较大比重,在 PEE 中该峰强度略弱于 EE 中的吸收强度;3000 ~ 2800 cm^{-1}为碳水化合物、木质素和脂肪族化合物中 CH_3—和—CH_2—的伸缩振动峰,在两种萃取物中该区吸收均较弱,其中 PEE 的吸收强度大于 EE;2100 ~ 2400 cm^{-1}间吸收峰为三键或累积双键伸缩振动区以及蛋白质和氨基酸、铵盐类化合物中—NH_4^+的多重复合谱带,其中 EE 中在该区的吸收峰强于 PEE;1743 cm^{-1}为酯 C═O 的吸收峰,PEE 的强度大于 EE,可能在 PEE 中酯基的含量高于 EE;羰基化合物形成氢键后,无论是分子间还是分子内氢键,其 $\nu_{C=O}$吸收峰移向低波数一端,故 1639 cm^{-1}反映了在两种萃取物中均有相当量的羰基形成氢键的结构,EE 中在该区的吸收峰强于 PEE,

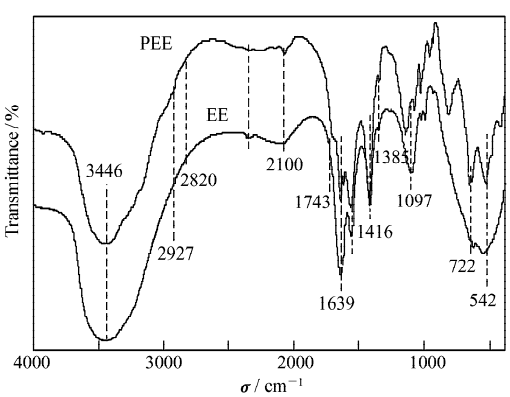


图 1　稻秆 PEE 及 EE 的红外光谱图

Fig. 1　FTIR spectra of PEE and EE from rice straw

可能乙醇本身就能与羰基结构形成氢键;1416 cm^{-1}、1385 cm^{-1}代表了碳水化合物、脂肪族类化合物中CH_3—和—CH_2—的弯曲振动峰;1097 cm^{-1}代表脂肪链醚和环醚的 C—O—C 吸收,EE 中在该区的吸收峰强于 PEE;722 cm^{-1}是 C— H 基的平面外摇摆振动的吸收带,表示相邻的 CH_2数目(n)大于等于 4 时的吸收,PEE 的强度大于 EE,表明 PEE 中含 CH_2结构的长链多于乙醇萃取物;542 cm^{-1}左右吸收峰代表了含硫官能团的存在。

2.3 萃取物的 GC/MS 分析

图 2 及图 3 分别是 PEE 及 EE 的 GC/MS 总离子流色谱图(TIC)。共检测出 40 种有机化合物,PEE 中检测到 29 种物质,EE 中检测到 21 种。这些化合物可以分为醇酚(APs)、醛、酮、酸、酯、烃(HCs)及含氮化合物(ONs)7 种类别,其相对应的化合物列于表 1。稻秆有机溶剂萃取物 PEE 及 EE 中检测到的族组分相对含量分布图见图 4,PEE 中各组分相对含量按从高到低为:酯 > HCs > APs > 酸 > 醛 > 酮 > ONs;EE 中为:HCs > 酸 > 酯 > APs > ONs > 醛 > 酮。在 2 种萃取物中酯、HCs 及 APs 类物质相对含量均较高,PEE 中酯的相对含量(41.1%)最高,远远高于其它物质相对含量;EE 中 HCs 的相对含量最高为 27.2%。

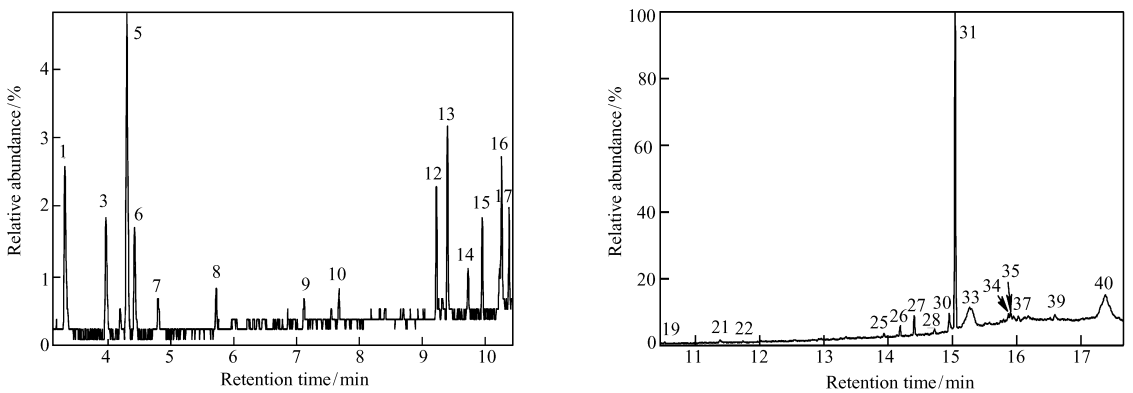


图 2 稻秆 PEE 的 TIC

Fig. 2 TIC of PEE from rice straw

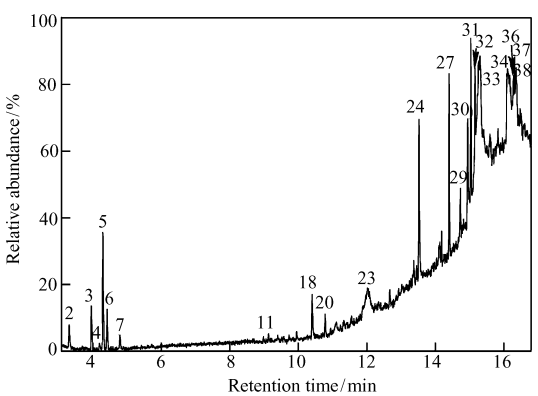


图 3 稻秆 EE 的 TIC

Fig. 3 TIC of EE from rice straw

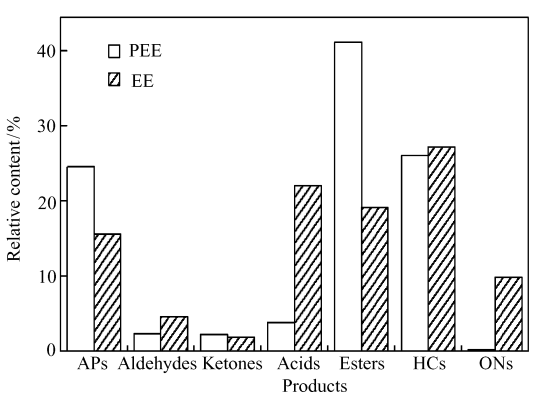


图 4 稻秆 PEE 及 EE 中族组分的相对含量分布图

Fig. 4 Relative contents of groups of species detected in PEE and EE from rice straw

萃取物中共检测到 8 种醛类物质,其中 5 种脂肪烯醛、2 种芳香醛及 1 种饱和脂肪醛壬醛。PEE 中包含 6 种脂肪醛,而 EE 中只检测到 2 种芳香醛。EE 中醛的含量为 4.5% 高于其在 PEE 中的含量 2.3%。在两种萃取物中酮类物质只检测到 4 种,其中 PEE 中检测到 3 种,EE 中仅为 1 种(E)-3-己烯-2-酮。且酮的相对含量也是所有物质中较低的,PEE 为 2.1%,EE 为 1.8%。醛、酮两类物质在两种萃取物中含量均较少,说明稻秆中所含醛、酮类物质较少。

表 1　稻秆 PEE 及 EE 中检测到的化合物

Table 1　Compounds identified in PEE and EE from rice straw

No.	Compounds	PEE	EE	No.	Compounds	PEE	EE
	Aldehydes			32	Ethyl palmitate		√
8	(*Z*)-Hept-2-enal	√			Hydrocarbons		
10	Nonanal	√		1	2,3-Dimethylpent-2-ene	√	
14	(2*E*,4*E*)-Deca-2,4-dienal	√		5	*O*-xylene	√	√
15	(2*E*,4*E*)-Dodeca-2,4-dienal	√		6	P-xylene	√	√
17	(*E*)-Dodec-2-enal	√		7	M-xylene	√	√
18	4-Hydroxybenzaldehyde		√	9	Hexadec-1-ene	√	
20	Vanillin		√	12	Non-1-ene	√	
21	(*Z*)-Octadec-13-enal	√		13	Tridec-1-ene	√	
	Ketones			16	2,4,6-Trimethyldecane	√	
2	(*E*)-Hex-3-en-2-one		√	29	(1*S*,2*R*)-1-(Cyclohexylmethyl)-2-ethylcyclohexane		√
19	2,6-Dimethylcyclohexanone	√		33	Squalene	√	√
26	6,10-Dimethylundecan-2-one	√		39	1-Eicosene	√	
35	Dihydro-5-tetradecylfuran-2(3*H*)-one	√			Alcohols and phenols		
	Acids			3	4-Ethyloctan-3-ol	√	√
30	*n*-Hexadecanoic acid	√	√	4	Oct-1-en-3-ol		√
34	Oleic Acid	√	√	24	4-((*E*)-3-Hydroxyprop-1-enyl)-2-methoxyphenol		√
37	(*E*)-Octadec-9-enoic acid	√	√	25	3-Isopropoxy-5-methylphenol	√	
38	(*Z*)-Octadec-6-enoic acid		√	36	2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol		√
	Esters			40	Tocopherol	√	
11	(*E*)-Methyl hept-2-enoate		√		ONs		
27	Butyl isobutyl phthalate	√	√	22	2-Phenylquinoline	√	
28	Diisobutyl phthalate	√		23	Oleamide		√
31	Dibutyl phthalate	√	√				

如表 1 所示共检测到 4 种酸,棕榈酸、油酸、(*E*)-9-十八烯酸(反油酸)和(*Z*)-6-十八烯酸,PEE 中检测到前 3 个酸,EE 中 4 种酸均检测到。2 种萃取物中酸的含量相差较大,在 PEE 中相对含量仅为 3.7%,而 EE 中高达 22.0%,同样可能由于乙醇的极性,使酸较易被萃取出。共有 5 种酯被检测到,其中两种脂肪酸酯((*E*)-2-庚烯酸甲酯及棕榈酸乙酯),其余 3 个均为邻苯二甲酸的酯衍生物。PEE 中只检测到 3 个邻苯二甲酸的酯衍生物,EE 中除邻苯二甲酸二异丁基酯没发现外,其余 4 种酯均被检测到。PEE 中酯的相对含量最多,高达 41.1%,EE 中为 19.1%。

HCs 所检测到物质最多为 11 种,其中除 3 个二甲苯的异构体为芳烃外,其余均为脂肪烃(1 个带支链的饱和烃、1 个环烷烃,其余均为烯烃)。PEE 中除(1*S*,2*R*)-1-(环己基甲基)-2-乙基环己烷未检测到,其余 10 种烃均被检测到,而 EE 中仅检测到 5 种烃。HCs 物质在两种萃取物中的相对含量均较高,PEE 中为 26.1%,EE 中为 27.2%。鲨烯的含量在两种萃取物中均为最高,PEE 中 16.2%,EE 中 11.7%。

APs 检测到 6 个,3 个醇,3 个酚,其中 4-((*E*)-3-羟基-1-丙烯基)-2-甲氧基苯酚(松柏醇)为木质素结构单体。PEE 中检测到 3 个(4-乙基-3-辛醇、3-异丙氧基-5-甲基苯酚及生育酚),EE 中除 3-异丙氧基-5-甲基苯酚和生育酚未检测到外,其余 4 个均被检测到。在乙醇中发现松柏醇,说明乙醇可以破坏木质素结构的化学键,使一些单体游离出来。PEE 和 EE 中 APs 的相对含量分别为 24.5% 和 15.6%,其中相对含量最高的物质在 PEE 中为生育酚,高达 22.9%,EE 中是松柏醇,为 10.6%。ONs 仅检测到 2 种,2-苯基喹啉和油酰胺,前者在 PEE 中,后者在 EE 中。2-苯基喹啉的相对含量仅为 0.2%,油酰胺为 9.8%。

在被检测出的有机化合物中,有些是高附加值化学品且含量较高、易分离,如油酸、反油酸、棕榈酸、邻苯二甲酸酯、鲨烯和生育酚等,有望分离出单体。油酸是人体必需的营养物质,在肿瘤的预防和治疗中能发挥积极的作用,还可作为溶剂或表面活性剂在制备单分散纳米晶材料方面有着重要的作用[16]。棕榈酸用于化学试剂、医药、肥皂、润滑剂、防水织物及分析试剂等[17]。角鲨烯在美容、医药、保健等方面都有重要的作用[18]。邻苯二甲酸的酯广泛用于生产树脂、塑料、涂料、增塑剂及其它一些高端材料

等[19]。

3 结 论

在索式萃取器中,分别用石油醚和乙醇对稻秆进行了萃取。乙醇的萃取率高于石油醚,其原因可能是乙醇为极性分子可以破坏稻秆网络大分子中的作用力,从而使一些物质游离出来进入溶剂中。PEE中检测到29种物质,EE中检测到21种,主要为APs、醛、酮、酸、酯、HCs及ONs7种类别。其中含有一些高附加值化合物如油酸、邻苯二甲酸酯、鲨烯和生育酚等。该研究在开发稻秆的高附加值利用方面具有重要的基础理论意义。

参 考 文 献

[1] Balat M, Balat H. Recent Trends in Global Production and Utilization of Bioethanol fuel[J]. *Appl Energy*, 2009, **86**(11): 2273-2282.

[2] Liu Z G, Zhang F S. Effects of Various Solvents on the Liquefaction of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks [J]. *Energy Convers Manage*, 2008, **49**(12): 3498-3504.

[3] Akalin M K, Tekin K, Karag Z S. Hydrothermal Liquefaction of Cornelian Cherry Stones for Bio-oil Production[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **110**: 682-687.

[4] NIU Dun, WANG Linshan, WANG Yuhong, *et al*. Modification of Rice Straw by Epichlorohy[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2005, **22**(9): 1033-1035(in Chinese).
牛盾,王林山,王育红,等. 环氧氯丙烷改性稻草[J]. 应用化学,2005,**22**(9):1033-1035.

[5] Aysu T, Küçük M M. Liquefaction of Giant Reed(Arundo donax L.) by Supercritical Fluid Extraction[J]. 2013, Fuel, **103**: 758-763.

[6] CHEN Hongzhang, XU Jian, YAO Jianzhong, *et al*. Studies on Multi-level Conversion of Liquid Fuel with Straw[J]. *Chinese J Bioprocess Eng*, 2005, **3**(1): 9-13(in chinese).
陈洪章,徐建,姚建中,等. 秸秆分层多级转化液体燃料新工艺的研究进展[J]. 生物加工过程,2005,**3**(1):9-13.

[7] Babu B V, Chaurasia A S. Modeling, Simulation, and Estimation of Optimum Parameters in Pyrolysis of Biomass[J]. *Energy Convers Manage*, 2003, **44**(13): 2135-2158.

[8] Yaman S. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks[J]. *Energy Convers Manage*, 2004, **45**(5): 651-671.

[9] Minowa T, Kondo T, Sudirjo S T. Thermochemical Liquefaction of Indonesian Biomass Residues[J]. *Biomass Bioenergy*, 1998, **14**(5/6): 517-524.

[10] Minami E, Saka S. Decomposition Behavior of Woody Biomass in Water-added Supercritical Methanol[J]. *J Wood Sci*, 2005, **51**: 395-400.

[11] Akdeniz F, Kücük M M, Demirbas A. Liquids from Olive Husk by Using Supercritical Fuid Extraction and Thermochemical Methods[J]. *Energy Edu Sci Technol*, 1998, **2**: 17-24.

[12] MENG Zhuo, ZHENG Zheng, YANG Shiguan, *et al*. Status Quo of Research on Pretreatment of Lignocellu-l ose[J]. *Sichuan Environ*, 2007, **26**(4): 113-117(in chinese).
孟卓,郑正,杨世关,等. 木质纤维素原料预处理技术研究近况[J]. 四川环境,2007,**26**(4):113-117.

[13] Lu Y, Wei X Y, Zong Z M, *et al*. Organonitrogen Compounds Identified in Degraded Wheat Straw by Oxidation in a Sodium Hypochlorite Aqueous Solution[J]. *Fuel*, 2013, **109**: 61-67.

[14] Koncsaga C I, Eastwoodb D, Collis A E C, *et al*. Extracting Valuable Compounds from Straw Degraded by Pleurotus Ostreatus [J]. *Resour Conserv Recy*, 2012, **59**: 14-22.

[15] Zhao W, Zong Z M, Lin J, *et al*. Dewaxing from Stalks with Petroleum Ether by Different Methods[J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**(2): 1165-1168.

[16] YU Pengfei, CUI Bin, SHI Qizhen. Research and Application of Oleic Acid in the Synthesis of Nanomaterials[J]. *J Mater Sci Eng*, 2007, **25**(5): 792-797(in Chinese).
俞鹏飞,崔斌,史启祯. 油酸在纳米材料合成中的研究与应用[J]. 材料科学与工程学报,2007,**25**(5):792-797.

[17] Engelbrecht A M, Toit Kohn J L, Ellis B, *et al*. Differential Induction of Apoptosis and Inhibition of the PI3-kinase Pathway by Saturated, Monounsaturated and Polyunsaturated Fatty Acids in a Colon Cancer Cell Model[J]. *Apoptosis*, 2008, **13**(11): 1368-1377.

[18] Nakazawa A, Matsuura H, Kose R, *et al*. Optimization of Culture Conditions of the Thraustochytrid Aurantiochytrium sp. Strain 18W-13a for Squalene Production[J]. *Bioresour Technol*, 2012, **109**: 287-291.

[19] LIU Yunan, ZHANG Chaohui, ZHANG Minglei, *et al*. Preparation and Application in Solid-phase Extraction of Di(2-ethylhexyl) Phthalate Surface Imprinted Polymers[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **31**(3): 316-322(in Chinese).
刘玉楠,张朝晖,张明磊,等. 邻苯二甲酸二异辛酯表面印迹聚合物的制备及其固相萃取应用[J]. 应用化学,2013, **31**(3):316-322.

Analysis of Petroleum Ether and Ethanol Extractable Species from Rice Straw

GONG Guizhen*, CAO Hong
(*School of Chemical Egineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou* 221111, *China*)

Abstract Rice straw was extracted with petroleum ether and ethanol by Soxhlet extraction, respectively. Detailed characterizations of the extracts were performed with a gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS), Fourier transform infrared(FTIR) spectrometer. The results show that the extraction yields of ethanol and petroleum ether are 8% and 6%, respectively. In total, 40 organic species were identified from extracts, and they can be classified into 7 groups of components: alcohols and phenols(APs), aldehydes, ketones, acids, esters, hydrocarbons(HCs) and organonitrogen compounds(ONs). Esters, HCs and APs are the most abundant compounds in the petroleum ether extactable fraction, the total relative content of which is 91.7%. More HCs, acids, esters, and APs are detected in ethanol extracts, the total relative content is 83.9%. The research is significant in the high value added utilization of straw.

Keywords rice straw, extraction, FTIR, GC/MS analysis

Reveived 2013-09-04; Revised 2013-12-10; Accepted 2014-01-12

Corresponding author: GONG Guizhen, lecturer; Tel: 0516-83689723; E-mail: ggz72@163.com; Research interests: high value-added utilization of carbon resources