

稻壳木醋液化学成分气相色谱质谱分析

王建刚 (吉林化工学院资源与环境工程学院, 吉林吉林 132022)

摘要 [目的]研究稻壳木醋液有机化合物组成。[方法]利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对稻壳木醋液化学成分进行分离鉴定, 色谱峰面积归一化法测定其相对含量。[结果]从稻壳木醋液中分离出131种组分, 鉴定出97种化合物, 包括甲醇(6.68%)、1-羟基-2-丁酮(2.28%)、乙酸(26.72%)、丁酸酐(2.56%)、1-羟基-2-丙酮(10.11%)、糠醇(2.54%)、环丙基甲醇(3.89%)、苯酚(2.20%)、邻苯二酚(2.94%)等。[结论]研究结果为稻壳资源的深度综合利用提供了参考。

关键词 木醋液; 化学成分; 稻壳; 气相色谱质谱

中图分类号 S-3; TQ351 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)31-0015-03

Chemical Constitution Analysis of Wood Vinegar from Rice Husk by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Jian-gang (College of Resources and Environmental Engineering, Jilin Institute of Technology, Jilin, Jilin 132022)

Abstract [Objective] The research aimed to study the chemical components in wood vinegar from rice husk. [Method] Chemical components were separated and identified by capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative content of each component was determined by area normalization. [Result] 131 peaks were separated and 97 constituents were identified, which were 93.35% of the total volatile constituents. The main compounds were identified as methyl alcohol (6.68%), acetic acid (26.72%), butanoic acid, anhydride (2.56%), 2-propanone, 1-hydroxy- (10.11%), 2-furanmethanol (2.54%), cyclopropyl carbinol (3.89%), 2-furanmethanol (2.15%), 1,2-cyclopentanedi-one, 3-methyl- (2.00%), phenol (2.20%), 1,2-benzenediol (2.94%), etc. [Conclusion] The study on the chemical components from wood vinegar provided the test basis for the further development and utilization of rice husk resources.

Key words Wood vinegar; Chemical components; Rice husk; GC-MS

水稻(*Oryza astive* L.)为一年生禾本科草本稻属植物, 原产于我国, 是世界主要粮食作物之一。水稻所结子实称为稻谷, 去除稻壳后称为大米。我国是世界第一产稻大国, 2016年生产稻谷20 693.4万t, 稻壳作为大米加工副产物在4 000万t以上, 占稻谷总量的20%, 但大多被当作废弃物或燃料^[1]。尽管有从稻壳中提取低聚木糖^[2-3]、糠醛^[4]、木质素^[5]、绿原酸^[6]、黄酮^[7]等物质的研究, 但规模化处理稻壳的常见方法是作为燃料或制备生物质炭。生物质炭应用于农业领域, 可以改良土壤、增加肥力, 同时有效减少温室气体排放, 降低重金属污染风险; 环境领域可用于污水处理、烟气净化及土壤修复等方面^[8-10]。以稻壳为原料经热解碳化可制备生物质炭、可燃气体及稻壳木醋液。

木醋液是生物质热裂解过程中产生的蒸汽气体混合物经冷凝后收集而得到的液体产物的总称, 木醋液主要含水及有机酸类、酚类、酮类、醛类等有机化合物^[11]。木醋液具有杀菌、抑菌, 促进植物生长^[12-13], 改善肉质品质等作用^[14], 同时由于木醋液中包含乙酸、丙酸、丁酸等多种小分子有机酸, 亦可以开发天然饲料添加剂^[15-17]。生物质炭加工工艺和原料的不同会造成相应木醋液在化学成分上也有所不同。吉林省作为我国水稻主要生产基地, 2016年稻谷产量达到642.09万t, 稻壳资源丰富。笔者以吉林松原地产稻壳热解制备生物质炭副产木醋液为试样, 采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析了其化学成分, 旨在为稻壳的深度综合利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试样本。稻壳木醋液样本由吉林松原吉东科大生

物质能科技有限公司提供。以稻壳为原料, 热裂解法生产生物质炭的烟气经过冷凝, 收集100~450℃烟气冷凝液, 静置备用。

1.1.2 主要仪器。气相色谱-质谱联用仪GC-MS-2010-plus, 配有电子轰击离子源, 四级杆质量分析器; 数据处理系统GCMS-Solution, 日本岛津公司; NIST05版质谱图库。

1.2 样本制备 收集“1.1.1”稻壳粗木醋液于玻璃试剂瓶中, 静置90d, 木醋液分为3层, 上层含少量油状物, 中层为澄清液, 下层为深色黏稠沉淀物。吸取中间层澄清液, 待测。

1.3 试验条件

1.3.1 色谱条件。色谱仪汽化室温度250℃; 色谱柱: RTX-WAX 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm); 色谱柱箱程序升温: 45℃保持3 min, 以3℃/min升至100℃, 以6℃/min升至200℃, 再以10℃/min升至235℃保持15 min; 氮气(99.999%)为载气, 流速1.54 mL/min, 压力88.3 kPa; 进样量0.2 μL, 分流比100:1。

1.3.2 质谱条件。EI电子轰击离子源, 四极杆质量分离器, 电子能量70 eV; 离子源温度200℃; 传输线温度230℃; 质量扫描范围(m/z) 30~500; 检测电压0.85 kV; 记录1~55 min信号。

1.4 测定方法 采用气相色谱-质谱联用仪GC-MS-2010-plus对试样进行测定。按“1.3”试验条件准备好测试仪器, 吸取“1.2”制备样本0.2 μL进样分析, 同时启动色谱工作站GC-MS Solution记录数据, 通过色谱工作站GC-MS Solution数据处理系统检索NIST05谱图库, 进行谱图解析, 确认其各个化学成分; 定性分析后通过色谱工作站GC-MS Solution数据处理系统按面积归一化法进行定量分析, 分别求出各化学成分的相对百分含量。

2 结果与分析

样本按“1.3”试验条件进行气相色谱质谱分析, 对应总

离子流色谱如图 1 所示。

木醋液静置后中间层澄清透明,主要成分是水,溶于水的有机化合物以极性物质为主,选择极性色谱柱分离较为适宜,所以试验采用 RTX-WAX 极性色谱柱为分离色谱柱。由图 1 可知,试验用气相色谱条件满足稻壳木醋液中各化学成分的分离要求。经气相色谱-质谱联用仪分析,用 NIST05 数据库检索,分离出 131 个色谱峰,最终鉴定 97 种成分,占总面积的 93.35%。化学成分分析和面积归一化法定量结果见表 1。

表 1 数据说明,稻壳木醋液主要有有机成分有甲醇(6.68%)、1-羟基-2-丙酮(10.11%)、1-羟基-2-丁酮(2.28%)、乙酸(26.72%)、丙酸(1.85%)、糠醇(2.54%)、环

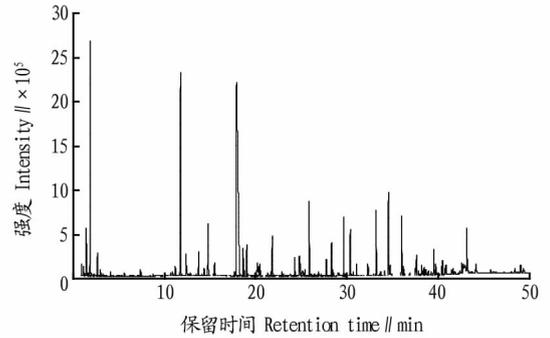


图 1 稻壳木醋液样本总离子流色谱

Fig. 1 Total ion chromatogram of wood vinegar from rice husk

表 1 稻壳木醋液化学成分及相对含量

Table 1 The main compounds and relative contents of wood vinegar from rice husk

保留时间 Retention time//min	中文名称 Compounds	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content//%	保留时间 Retention time//min	中文名称 Compounds	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content//%
1.312	乙醛	C ₂ H ₄ O	0.20	22.462	巴豆酸乙酯	C ₆ H ₈ O ₂	0.04
1.431	甲酸甲酯	C ₂ H ₄ O ₂	0.05	22.994	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	0.18
1.515	丙醛	C ₃ H ₆ O	0.03	23.125	2-甲基-丙酸	C ₄ H ₈ O ₂	0.05
1.601	丙酮	C ₃ H ₆ O	0.98	23.956	(S)-1,2-丙二醇	C ₃ H ₈ O ₂	0.04
1.656	乙酸甲酯	C ₃ H ₆ O ₂	0.74	24.404	γ-丁内酯	C ₄ H ₆ O ₂	0.81
1.817	四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	0.05	24.906	乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	0.79
2.025	甲醇	CH ₃ O	6.68	24.991	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	0.46
2.492	3-丁烯-2-酮	C ₄ H ₆ O	0.04	25.089	丙烯酸	C ₃ H ₄ O ₂	0.06
2.839	2,3-丁二酮	C ₄ H ₆ O ₂	0.64	25.204	3,5-二甲基-2,5-二氢呋喃酮	C ₆ H ₈ O ₂	0.19
3.015	3-甲基-3-丁烯-2-酮	C ₅ H ₈ O	0.02	25.259	乙二醇单乙酸酯	C ₄ H ₈ O ₃	0.15
3.181	乙腈	C ₂ H ₃ N	0.16	25.490	环丁醇	C ₄ H ₈ O	0.21
3.273	甲酰胺	CH ₃ NO	0.01	25.991	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	2.54
3.467	2-甲氧基四氢呋喃	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.04	26.195	3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.12
3.802	2,3-二氢呋喃	C ₄ H ₆ O	0.01	26.573	5-羟基-2-戊酮	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.07
4.098	环丙甲醛	C ₃ H ₄ O	0.02	26.988	3-甲基-2(5H)-呋喃酮	C ₅ H ₈ O ₂	0.20
4.283	2,3-戊二酮	C ₅ H ₈ O ₂	0.11	27.251	4,5-二甲基-4-己烯-3-酮	C ₈ H ₁₄ O	0.04
5.753	丙烯醇	C ₃ H ₆ O	0.07	27.872	2(5H)-呋喃酮	C ₄ H ₄ O ₂	0.59
5.865	反式-3-戊烯-2-酮	C ₅ H ₈ O	0.04	28.433	环己酮	C ₆ H ₁₀ O	1.30
7.498	环戊酮	C ₅ H ₈ O	0.23	28.594	巴豆酸	C ₄ H ₆ O ₂	0.24
7.625	吡啶	C ₅ H ₅ N	0.14	29.776	3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₈ O ₂	1.91
7.781	环己酮	C ₆ H ₁₀ O	0.02	30.481	2-甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂	1.55
8.908	2-甲基吡啶	C ₆ H ₇ N	0.04	30.770	4-甲基-5H-呋喃-2-酮	C ₅ H ₆ O ₂	0.15
10.830	乳酸	C ₃ H ₄ O ₃	0.12	31.174	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.38
11.035	丁酸烯丙酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.28	32.403	2-甲氧基-4-甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.39
11.353	3-羟基-2-丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	0.38	32.463	麦芽酚	C ₆ H ₆ O ₃	0.27
11.645	3-甲基吡啶	C ₆ H ₇ N	0.02	33.323	苯酚	C ₆ H ₆ O	2.20
11.932	1-羟基-2-丙酮	C ₃ H ₆ O ₂	10.11	33.692	2-吡咯烷酮	C ₄ H ₇ NO	0.05
12.540	羟基乙醛	C ₂ H ₄ O ₂	1.36	33.798	4-乙基愈创木酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.14
12.974	乳酸甲酯	C ₄ H ₈ O ₃	0.21	34.648	环丙基甲醇	C ₄ H ₈ O	3.89
13.634	1,2-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	0.06	34.837	3-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	0.39
13.900	2-环戊烯-1-酮	C ₅ H ₆ O	1.00	36.103	丁酸酐	C ₈ H ₁₄ O ₃	2.56
14.168	丁酸丙酯	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.03	36.298	3-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	0.35
14.279	2,4-二甲基-3-戊酮	C ₇ H ₁₄ O	0.03	37.720	2,6-二甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	0.97
14.501	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₈ O	0.30	37.947	甘油单乙酸酯	C ₅ H ₁₀ O ₄	0.26
14.936	1-羟基-2-丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	2.28	38.390	甘油	C ₃ H ₈ O ₃	0.26
15.473	3-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	0.06	38.547	乙酐丙酸	C ₅ H ₈ O ₃	0.32
15.648	乙醇酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₃	0.71	39.824	3-羟基吡啶	C ₅ H ₅ NO	0.43
17.862	1-羟基-2-戊酮	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.18	40.579	(S)-(+) - γ-羟甲基-γ-丁内酯	C ₅ H ₈ O ₃	0.53
18.043	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	26.72	40.861	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	0.27
18.759	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	1.18	40.949	3-甲氧基邻苯二酚	C ₇ H ₈ O ₃	0.42
18.886	2-丁酮	C ₄ H ₈ O	0.19	41.569	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₃	0.17
19.170	过氧化乙酰丙酮	C ₅ H ₈ O ₃	1.33	42.701	4-羟基-3-甲氧基苯丙酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0.45
20.299	甲酸	CH ₂ O ₂	0.69	42.816	3-甲基邻苯二酚	C ₇ H ₈ O ₂	0.58
20.387	2-乙酰基呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	0.24	43.032	1,6-酞-B-D-邻-吡喃(型)葡萄糖	C ₆ H ₁₀ O ₅	1.07
20.469	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₈ O	0.39	43.230	邻苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	2.94
20.610	四氢糠醇	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.51	44.233	4-甲基邻苯二酚;4-甲基儿茶酚	C ₇ H ₈ O ₂	0.62
21.452	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	0.12	48.500	2-甲基对苯二酚	C ₇ H ₈ O ₂	0.30
21.797	丙酸乙酯	C ₅ H ₈ O ₂	0.18	49.127	对苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	0.60
21.958	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	1.85	合计 Total			93.35

丙基甲醇(3.89%)、丁酸酐(2.56%)和邻苯二酚(2.94%)。酚类物质中,愈创木酚、4-甲基愈创木酚、苯酚等酚类物质与辐射松木醋液^[18]酚类物质组成含量有区别,说明木醋液成分差异来源于木醋液原料及生产工艺。

对分离鉴定出的 97 种化学成分进行归类分析,其中醇类物质 11 种(15.11%),醛类物质 8 种(3.41%),酯类物质 12 种(3.99%),酸类物质 11 种(33.19%),酚类物质 14 种(11.72%),酮类物质 30 种(23.72%),含氮化合物 6 种(0.80%),其他化合物 5 种(1.41%)。稻壳木醋液中酮类组分最多达 30 种,其中 1-羟基-2-丙酮含量(10.11%)最高,高温裂解过程中,纤维素缩醛结构的开环和环内 C—C 键的断裂是形成 1-羟基-2-丙酮的主要原因。有机酸类物质 11 种,含量为 33.19%,且随分子量增大而递减。醋酸、丙酸、丁酸等短链脂肪酸,可为黏膜上皮细胞提供能源,具有促进水、钠吸收,刺激结肠上皮细胞增殖和黏膜生长,增加肠系膜血流和胃肠激素分泌等生理作用^[19]。饲料中适当添加有机酸可降低饲料 pH,起到杀菌、消毒作用;有机酸可刺激动物味蕾起到诱食剂的作用,同时可增进消化酶活性,延缓胃排空速度,促进营养物质吸收利用;有机酸可降低肠道 pH,抑制有害菌,促进乳酸菌等有益菌生长,提高机体抗病能力,增强免疫力。尽管木醋液用于家畜饲料添加剂取得良好效果,但是粗木醋液中甲醇、苯酚、甲酚等物质会影响饲料的安全性,醛类、吡啶类含氮化合物具有的特殊气味影响牲畜的采食性。开发饲料酸化剂应根据木醋液成分组成对粗木醋液进行精制。

3 结论

采用 RTX-WAX 极性石英毛细管柱对稻壳木醋液中有有机成分进行分离,经 MS 鉴定,主要成分为甲醇(6.68%)、1-羟基-2-丙酮(10.11%)、1-羟基-2-丁酮(2.28%)、乙酸(26.72%)、丙酸(1.85%)、糠醇(2.54%)、环丙基甲醇(3.89%)、丁酸酐(2.56%)和邻苯二酚(2.94%)。

(上接第 14 页)

3 结论与讨论

苏铁作为观赏植物,在园林中应用较多,研究多集中于铁树的栽培和管理^[5],铁树的种子常用于育苗^[6]。铁树种子作为中药,具有广谱抗菌活性,对多种植物病原真菌和人体肠道病原细菌都具有抑制活性。陶文琴等^[7]研究表明,苏铁蕨的根状茎水提液[1 g(生药)/mL]对表皮葡萄球菌和金黄色葡萄球菌有较强的抑制活性。在铁树种子中分离得到 3 种抗菌肽,能抑制尖孢镰刀菌和白地霉 2 种植物病原真菌,以及马铃薯腐病病菌、萎蔫短小杆菌和发根农杆菌等植物病原细菌的生长^[8]。此外,人们也发现种子中存在具有丝氨酸蛋白酶抑制剂活性的蛋白^[9]和 V 型几丁质酶^[10]。综上,铁树种子中存在多种活性物质,进一步拓宽了铁树的潜在应用价值,值得进一步研究和挖掘。

参考文献

[1] 林鸿荣. 苏铁植物名实考[J]. 四川林业科技, 1995, 16(4): 55-61.

吉林省水稻种植广泛,稻壳资源丰富。以稻壳为原料生产生物质炭及可燃气体,为生物质资源综合利用提供了可行方法,对其生产过程中副产烟气冷凝液——稻壳木醋液化学成分的研究为稻壳资源深度综合利用提供了参考。

参考文献

- [1] 刘晓庚,唐瑜,袁磊,等. 用稻壳制备超级活性炭的研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(9): 1-6, 12.
- [2] 吴彬,马正智,周伟,等. 从稻壳中提取制备低聚木糖研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2009(S1): 94-100.
- [3] 李赢,石刚,张梁,等. 高效利用稻壳联产木糖、多孔炭和二氧化硅[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(8): 1461-1466.
- [4] 阮榕生,姚远,王允圃,等. 微波辅助定向裂解稻壳炼制糠醛及醋酸的研究[J]. 现代化工, 2013, 33(5): 66-68.
- [5] 黄娇,方润,刘小梅,等. 有机溶剂型木质素提取方法探索[J]. 化学工程与装备, 2009(5): 16-20.
- [6] 于加平,李一卓. 稻壳中绿原酸的提取及含量测定[J]. 湖北农业科学, 2019, 48(2): 445-447.
- [7] 蔡碧琼,蔡珠玉,张福娣,等. 稻壳中黄酮提取物的抗氧化性质研究[J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(4): 813-818.
- [8] 孔丝纺,姚兴成,张江勇,等. 生物炭的特性及其应用的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 716-723.
- [9] 侯婉桐,孟祥焘,聂胜强,等. 稻壳制备生物质炭对水中六价铬的吸附特性研究[J]. 台州学院学报, 2013, 35(6): 29-36.
- [10] 杜江江,蒋恩臣,王明峰,等. 稻壳炭对土壤理化特性及芥菜生长的影响[J]. 土壤, 2016, 48(6): 1159-1165.
- [11] 蔚芹,马希汉,朱卫红,等. 不同温度段苹果枝木醋液化学组成、抑菌及抗氧化活性比较[J]. 林业科学, 2009, 45(12): 16-21.
- [12] 周传余,郎英,周超. 木醋液在番茄上的应用效果研究[J]. 黑龙江农业科学, 2011(3): 47-49.
- [13] 普少瑕,崔宇,李春梅. 竹醋液的功能及其在动物生产中的应用[J]. 畜牧与兽医, 2015, 47(4): 122-125.
- [14] 赵怀宝,任玉龙. 短链脂肪酸在动物体内的生理特点和功能[J]. 饲料研究, 2016(3): 29-32.
- [15] 平安,杨国亭,于学军. 木醋液在农业上的应用研究进展[J]. 中国农学通报, 2009, 25(19): 244-247.
- [16] 孔祥霞,郭均友,单晓飞. 木醋液与抗生素对育肥猪肉品质的影响[J]. 山东畜牧兽医, 2015, 36(2): 3-5.
- [17] 韩杰,张飞,杜立彪,等. 生物炭和木醋混合物对断奶仔猪生长性能和血液生化指标的影响[J]. 现代畜牧兽医, 2014(10): 17-20.
- [18] 陈萍,朱洪吉,王建刚. 辐射松木醋液化学成分气相色谱质谱分析[J]. 山东化工, 2015, 44(21): 68-70.
- [19] 许运杰,方热军,戴求仲. 短链脂肪酸的营养生理作用[J]. 饲料研究, 2007(8): 26-28.

- [2] 潘春记,徐芸锋,潘雷灵,等. 铁树果急性中毒 38 例临床分析[J]. 中国当代医药, 2014, 21(6): 158-159.
- [3] 刘少萍. 朱蕉栽培管理[J]. 中国花卉园艺, 2015(6): 27-29.
- [4] 赖维远,孙皓. 铁树果中毒 30 例临床分析[J]. 现代临床医学, 2010, 36(2): 141-141.
- [5] 董帅敏,王娅蕾,付芸蕊,等. 铁树栽培管理技术要点[J]. 现代园艺, 2014(15): 73-74.
- [6] 罗益群. 铁树的人工授粉和种子繁殖实验[J]. 生物学通报, 2011, 46(11): 52-54.
- [7] 陶文琴,雷晓燕,麦旭峰,等. 4 种中药贯原植物提取物的体外抗菌活性研究[J]. 武汉植物学研究, 2009, 27(4): 412-416.
- [8] YOKOYAMA S, KATO K, KOBA A, et al. Purification, characterization, and sequencing of antimicrobial peptides, Cy-AMPI, Cy-AMP2, and Cy-AMP3, from the Cycad (*Cycas revoluta*) seeds[J]. Peptides, 2008, 29(12): 2110-2117.
- [9] KONAREV A V, LOVEGROVE A, SHEWRY P R. Serine proteinase inhibitors in seeds of *Cycas siamensis* and other gymnosperms[J]. Phytochemistry, 2008, 69(13): 2482-2489.
- [10] TAIRA T, FUJIWARA M, DENNHART N, et al. Transglycosylation reaction catalyzed by a class V chitinase from cycad, *Cycas revoluta*: A study involving site-directed mutagenesis, HPLC, and real-time ESI-MS[J]. Biochimica et biophysica acta-proteins and proteomics, 2010, 1804(4): 668-675.