

棉秆与杂木木醋液成分比较分析

周 岭^{1,2}, 万传星³, 蒋恩臣²

(1 塔里木大学 工程学院, 新疆 阿拉尔 843300; 2 华南农业大学 生物质能研究中心, 广东 广州 510642; 3 塔里木大学 植物科技学院, 新疆 阿拉尔 843300)

摘要:采用 GC/MS 对棉秆与杂木 2 种木醋成分进行了检测, 结果表明, 2 种木醋主要成分分别是酸类、酮类、酚类、醇类等有机物质, 棉秆木醋有 30 种成分, 杂木则有 41 种; 棉秆木醋的酚类物质远远高于杂木木醋的, 但其他有机物质分别少于杂木木醋。理化指标比较显示, 杂木木醋颜色相对棉秆木醋较稳定, 棉秆木醋焦油含量低于杂木木醋 2.7 倍。

关键词:棉秆木醋; 杂木木醋; 成分分析; 理化性能; 焦油

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2009)02-0022-04

Comparative Analysis of the Cotton Stalk Vinegar and Miscellaneous Wood Vinegar

ZHOU Ling^{1,2}, WAN Chuan-xing³, JIANG En-chen²

(1 College of Engineering, Tarim University, Alar 843300, China; 2 Institute of Biomass Energy Research, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3 College of Botany, Tarim University, Alar 843300, China)

Abstract: Cotton stalk vinegar and miscellaneous wood vinegar had been analyzed comparatively. Their wood vinegar composition was detected by GC/MS mainly. The major components of the two wood vinegar were acids, ketenes, phenols, alcohols, and other organic materials. There were 30 and 41 kinds of components respectively in cotton stalk vinegar and miscellaneous wood vinegar, but other organic materials were less than in miscellaneous wood vinegar. Physical and chemical indicators showed that the color of cotton stalk vinegar was less stable than that of miscellaneous wood vinegar. The tar content of cotton stalk vinegar was 2.7 times less than that of miscellaneous wood vinegar.

Key words: cotton stalk vinegar; miscellaneous wood vinegar; component analysis; physical and chemical properties; tar

木醋液又叫植物酸, 是农林剩余物干馏热解后产生的气体产物经过冷凝得到的液体组分, 其成分复杂, 含有有机酸、醛、酮、醇、酚及其衍生物等多种有机化合物。作为一种天然无污染的农业生产资料, 日本、韩国、美国等将它广泛应用于植物生长、杀虫抑菌、保健、食品等领域^[1-7], 我国主要将其应用在农林生产上^[8-11]。国内以木材、竹材为原料制取木醋、竹醋的研究已见报道^[8,12], 利用农业剩余物制取木

醋还鲜有报道。新疆作为农牧大区, 每年仅棉秆总产量预计在 6×10^6 t 以上(2004 年统计), 这些作物秸秆目前仅有部分转化为饲料或作低燃值燃料, 剩余的直接还田或田间焚烧, 既造成污染和浪费, 又可能造成病虫害的潜伏。能将棉秆等农作物秸秆通过热解转换为木醋或其他高附加值产物, 其经济、社会、环保效益则极为可观。本文就是采用新疆中棉 35 秸秆为原料制取木醋液, 并与杂木生产木醋液进行比

收稿日期: 2008-04-13

作者简介: 周 岭(1972—), 女, 博士研究生; 通讯作者: 蒋恩臣(1960—), 男, 教授, E-mail: ecjiang@scau.edu.cn

基金项目: 新疆生产建设兵团工业攻关项目“农业剩余物制取木醋热解工艺及装置的研究”(2008GG27); 广东省教育厅自然科学基金(06J004)

较,以期新疆棉花产业剩余物再利用提供一定的理论基础.

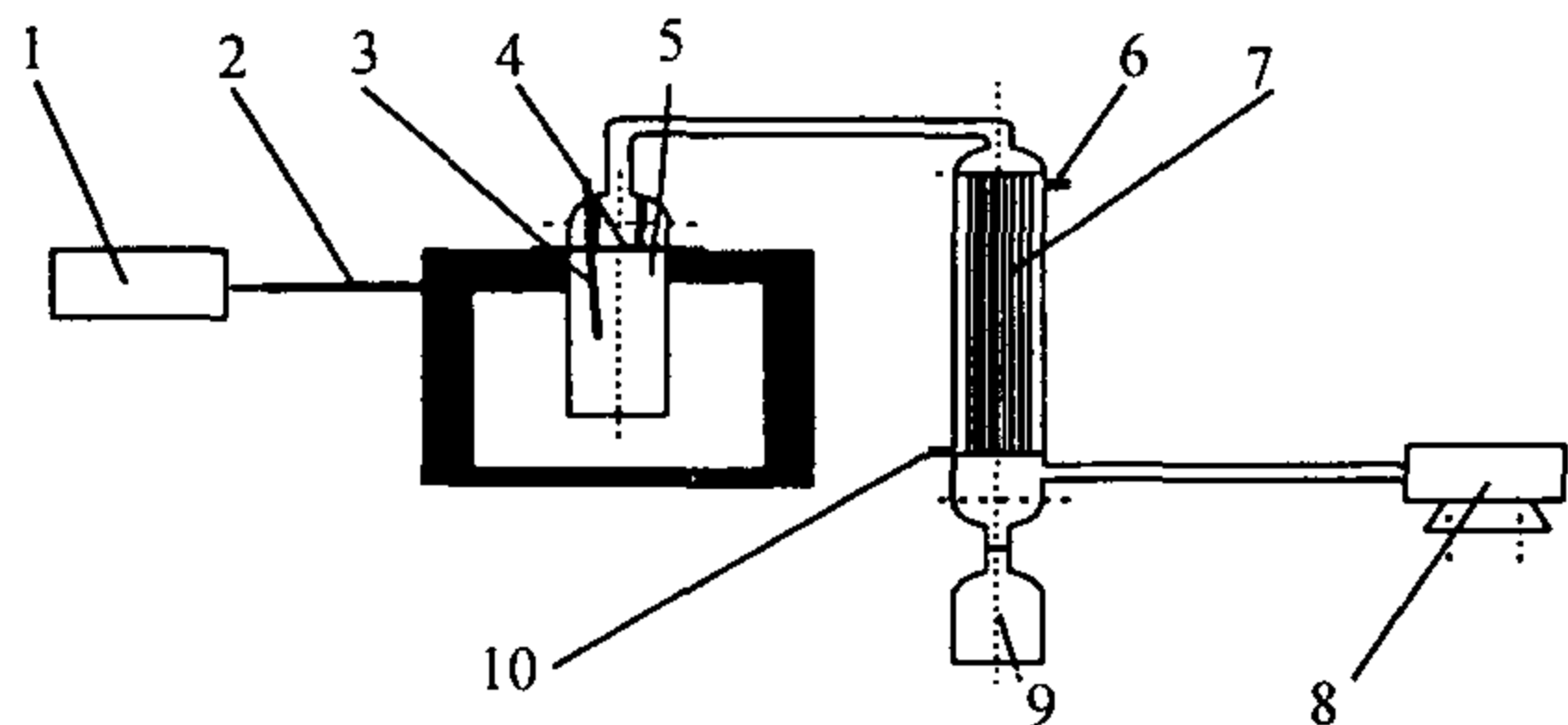
1 材料与方法

1.1 材料

木醋液原料:新疆中棉 35 秸秆,取自新疆塔里木大学实验农场;杂木锯末,取自广州花都木材厂. 主要测试仪器:GC/MS 联用仪为美国热电公司(Thermo Finnigan)生产,型号为 Trace GC-2000/DSQ; HNNA 酸度计; WYT-4 手持糖度计; METTLER TOLEDO DL31 型卡尔菲休水分仪;密度瓶

1.2 方法

1.2.1 木醋液的制取 采用干馏反应釜热解制取新鲜木醋液. 每次进料 500 g,终止温度 500 ℃,热解 2 h. 收集液体,静止沉淀后,取上层液体,用滤纸过滤后液体密封在棕色瓶子里,干馏反应釜见图 1.



1—控制器,2—温度传感器 1,3—温度传感器 2,4—隔板,5—反应釜
6—冷却水出口,7—冷却器,8—风机,9—集油瓶,10—冷却水入口

图 1 干馏反应釜

Fig. 1 The batch reactor

1.2.2 分析测试 焦油含量采用 (125 ± 5) ℃条件下干燥,按烘干后残留物质量占试样质量的百分比计算而得^[8]. 棉秸秆木醋液样品成分检测:样品过滤、静止、乙醚萃取后,采用 GC/MS 测试. GC/MS 色谱柱: DB-1701 石英毛细管柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 载气为高纯氮($\varphi = 99.999\%$);柱流量: 1 mL/min,不分流;进样口温度 200 ℃;进样量 1 μL;程序升温:柱温 40 ℃保持 1 min,以 10 ℃/min 升高至 200 ℃,保持 5 min. 接样口温度 250 ℃;离子源温度 250 ℃;质量扫描范围 m/z 为 40 ~ 500;溶剂延迟 4.0 min.

杂木木醋液样品成分检测:样品过滤静止后,取样品溶液 0.5 μL 上机检测. 采用 GC/MS 测试. GC/MS 色谱柱: DB-1, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;程序升温:柱温 50 ℃保持 1 min,以 6 ℃/min 升高到 120 ℃,保持 1 min,再以 15 ℃/min 升温至 210 ℃,保持 10 min;进样口温度:230 ℃,分流比 10,载气 He,流速 1 mL/min. 离子源 EI: 70 eV, 350 V,质量扫描范围 m/z 为 35 ~ 335.

2 结果与分析

2.1 2 种木醋液理化性质的比较

2 种木醋液的基本理化性能见表 1. 由表 1 可见,2 种木醋液在理化性质上有较大的差异. 从密闭容器中取出 2 种木醋液,结果发现,其颜色随时间变化有明显的区别. 图 2 为放置在空气中 0、5、30 min 的颜色变化情况. 棉秆的变化极其明显,杂木在 0 ~ 5 min 的变化区间相对稳定. 根据文献,这种现象是由于发生光化学反应所造成的结果,与两者成分组成有很大的关系,其颜色变化的诱因与其含有酚类物质及 pH 高低密切相关^[13-14],该现象与成分检测结果对应.

表 1 2 种木醋液的理化性能

Tab. 1 Proximate analysis data of the two kinds of wood vinegar

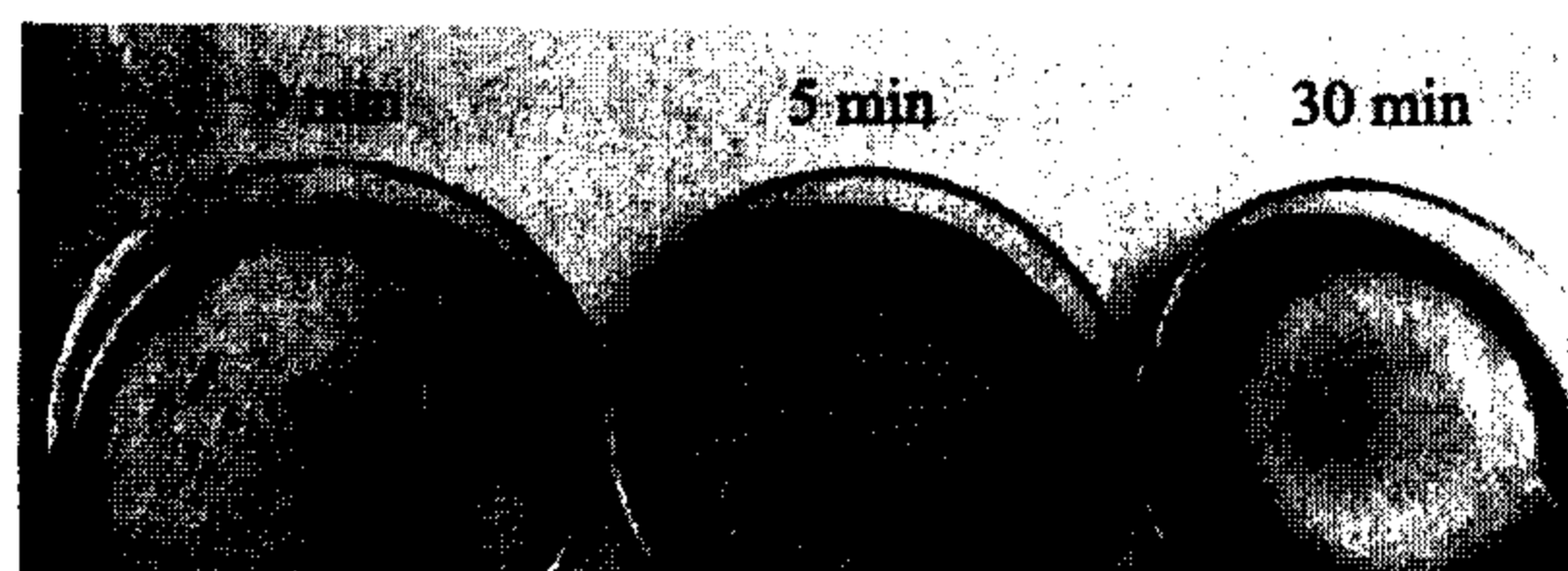
样品	pH ¹⁾	ρ /(kg · L ⁻¹)	折光率 ¹⁾ /%	颜色 ²⁾	$w_{\text{水}}$ /%	$w_{\text{焦油}}$ /%
棉秆	4.83	0.976 3	8.21	微黄绿色、浑浊	1.48	83.7
杂木	3.45	1.003 6	13	棕红色、浑浊	5.42	81.4

1) 检测温度为 25 ℃; 2) 刚从容器中取出观察的结果

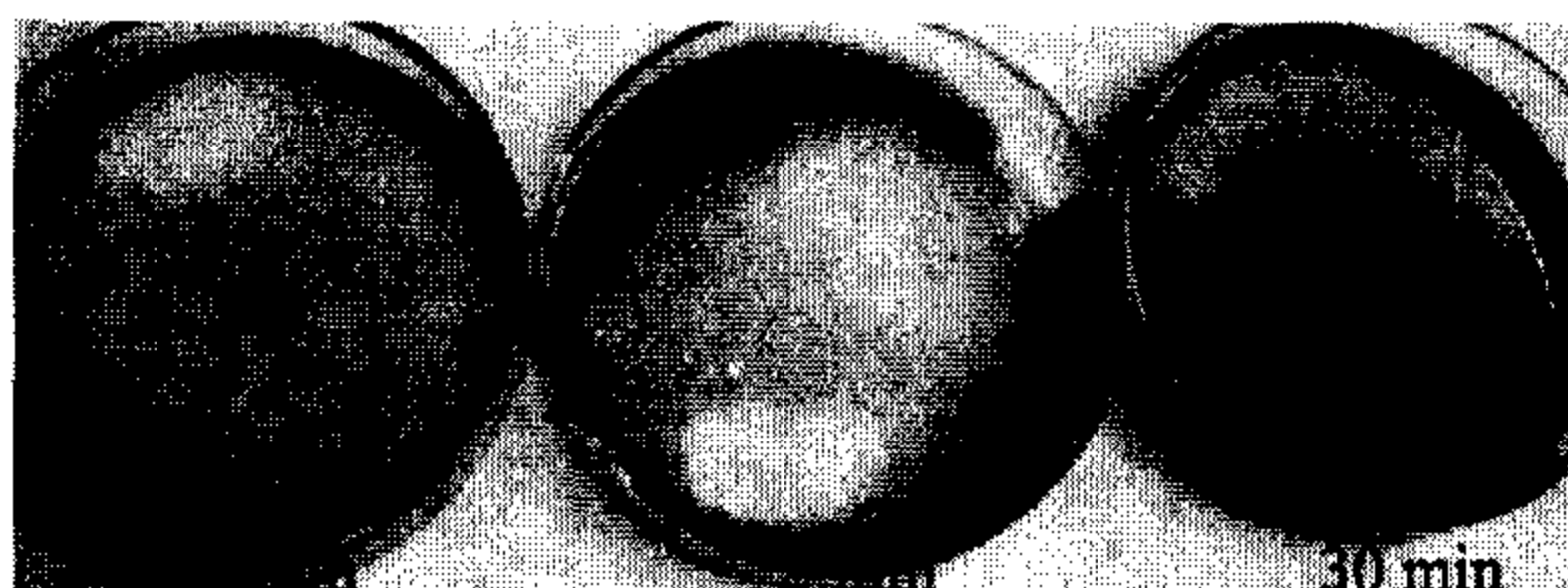
按照成熟的竹醋液产品标准,其可溶焦油的质量分数为主要的检测指标,焦油质量分数越低说明产品品质越高. 表 1 的结果表明,棉秆木醋可溶焦油比杂木木醋的低 2.7 倍. 由此可见,棉秆是生产木醋性能较好的原料之一.

2.2 木醋液组分检测结果的比较

对 2 种木醋液的主要组分进行检测,结果见表 2 和图 3.



a: 棉秆木醋液



b: 杂木木醋液

图 2 2 种木醋液颜色随时间变化状况

Fig. 2 The change of two kinds of wood vinegar color in 30 min

表 2 棉秆与杂木木醋成分比较

Tab. 2 Comparison on different constituents of cotton stalk vinegar and miscellaneous wood vinegar w/%

类别	化合物	分子式	棉秆	杂木	类别	化合物	分子式	棉秆	杂木
酸类	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	16.88	27.78	醇类	4-戊烯-2-醇	C ₅ H ₁₀ O		2.78
	甲酸	CH ₂ O ₂		1.64		6-甲基-5-庚烯-2-醇	C ₈ H ₁₆ O		0.45
	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	3.25			3-庚烯-2-醇	C ₇ H ₁₂ O		0.46
	小计		20.13	29.42		邻苯二甲酸二异丁酯和豆甾烯醇	C ₁₅ H ₂₀ O ₅		0.07
酯类	乙酸甲酯	C ₃ H ₆ O ₂	0.98	1.03		Dasycarpidan-8(16H)-Ethanol,3,18-Didehydro-1-(Hydroxymethyl)-,(2. XI.,4. XI.)-	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₂		2.18
	Ethyl Aminomethyl Forminidate	C ₄ H ₁₀ N ₂ O		5.35		小计		19.96	6.81
	丙酮醇乙酸酯	C ₅ H ₈ O ₃		0.68	醛类	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	1.84	3.69
	丁内脂	C ₄ H ₆ O ₂		1.63		乙醛	C ₂ H ₄ O		2.04
	2,3-Dimethyl-2-Cyclopenten-1-One	C ₇ H ₁₀ O		0.95		丁二醛(琥珀醛)	C ₄ H ₆ O ₂		0.98
	2-Methoxy-4-Methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂		3.01		糠醛	C ₅ H ₄ O ₂		11.82
	3-甲基-2-羟基-2-盐酸环戊醇乙胺酯	C ₇ H ₁₀ O ₂		0.23		7-Octenal, 3,7-Dimethyl-4-Isopropenyl-5-Methyl-4-Hexexen-1-Al	C ₁₀ H ₁₈ O	5.33	
	小计		0.98	12.88		小计	C ₉ H ₁₄ O ₂		0.48
	1-戊烯-3-酮	C ₅ H ₈ O	2.80			小计		7.17	19.01
酮类	2-乙酰呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	2.62	0.86	酚类	苯酚	C ₆ H ₆ O	5.41	0.44
	2-甲基环戊酮	C ₆ H ₁₀ O	1.57			2-甲氧基苯酚、愈创木酚	C ₇ H ₈ O ₂	7.34	3.75
	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.27			2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	3.50	1.24
	2,3-Dimethyl-2-Cyclopenten-1-One	C ₇ H ₁₀ O		0.95		4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	5.11	3.77
	4-羟基-3-甲氧基苯丙酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0.58			4-甲基愈创木酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	5.68	3.01
	3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	0.67			3,5-二甲酚	C ₈ H ₁₀ O	0.89	
	2-丙酮	C ₃ H ₆ O		3.19		4-乙基愈创木酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	2.51	
	2-丁酮	C ₄ H ₈ O		2.13		焦性儿茶酚-1,3-二甲醚	C ₈ H ₁₀ O ₃	2.64	
	羟基-2-丁酮	C ₄ H ₈ O ₂		1.07		4,5-二甲氧基-2-甲基苯酚	C ₉ H ₁₂ O ₃	0.45	
	环戊酮	C ₅ H ₈ O		1.13		4-丙氧基苯酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.49	
	1-过氧化乙酰丙酮	C ₅ H ₈ O ₃		2.03		甲基-1,4-苯二酚	C ₇ H ₈ O ₂	0.58	
	甲基环戊烯醇酮	C ₆ H ₈ O		2.04		3-甲氧基邻苯二酚	C ₇ H ₈ O ₃	0.49	
	2,5己二酮、丙酮基丙酮	C ₆ H ₁₀ O ₂		0.30		小计		35.09	12.21
	3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₈ O ₂		2.56	其他	6-甲基-2-乙基-吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.48	
	2,3丁二酮	C ₄ H ₆ O ₂		0.99		吡啶	C ₅ H ₅ N	1.22	
	3,5-二甲基环戊烯酮	C ₇ H ₁₀ O ₂		0.35		2-乙基咪唑;2-乙基-1H-咪唑	C ₅ H ₈ N ₂	5.19	
	乙基环戊烯醇酮	C ₇ H ₁₀ O ₂		0.23		4,6-二甲基嘧啶	C ₆ H ₈ N ₂	0.80	
	小计		8.51	17.83		2-呋喃基甲基酮	C ₆ H ₆ O ₂		0.86
	呋喃甲醇	C ₅ H ₆ O ₂	12.03	0.51		2,3,5-Trimethoxytoluene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0.48	
醇类	四氢糠醇	C ₅ H ₁₀ O ₂	7.93			1-Acetoxy-2-Propionoxy Ethane	C ₇ H ₁₂ O ₄		0.59
	烯丙醇	C ₃ H ₆ O		0.36		小计		8.17	1.45

从表 2 可见,2 种木醋的主要成分都是有机酸、酚类、酮类、醇类及酯类等,经检测,棉秆成分有 30 种,杂木成分多达 41 种,未知成分棉秆 2 种、杂木 4 种,杂木的木醋成分较多与原料复杂有关系。

有机酸是木醋液的主要有机成分之一。不同原料有机酸的含量与种类有所差异,据王海英^[8]检测,桦木、柞木和杂木有机酸均在 5% 以下,这与竹醋有很大差异。棉秆木醋液含有机酸 2 种,杂木也为 2 种,都含

有乙酸,说明以各种原料生产木醋液,其酸类的主要成分是乙酸,杂木有机酸较棉秆的高 64%。

酚类也是木醋液主要成分之一,棉秆木醋酚类占有有机物的 35.09%,种类为 12 种,杂木木醋占 12.21%,种类为 5 种,棉秆木醋检测到作为防老剂和杀虫剂的 3,5-二甲酚,而杂木没有该成分。根据酚类物质的作用,棉秆木醋可以作为农林生产防虫、抑菌较好的天然产品。

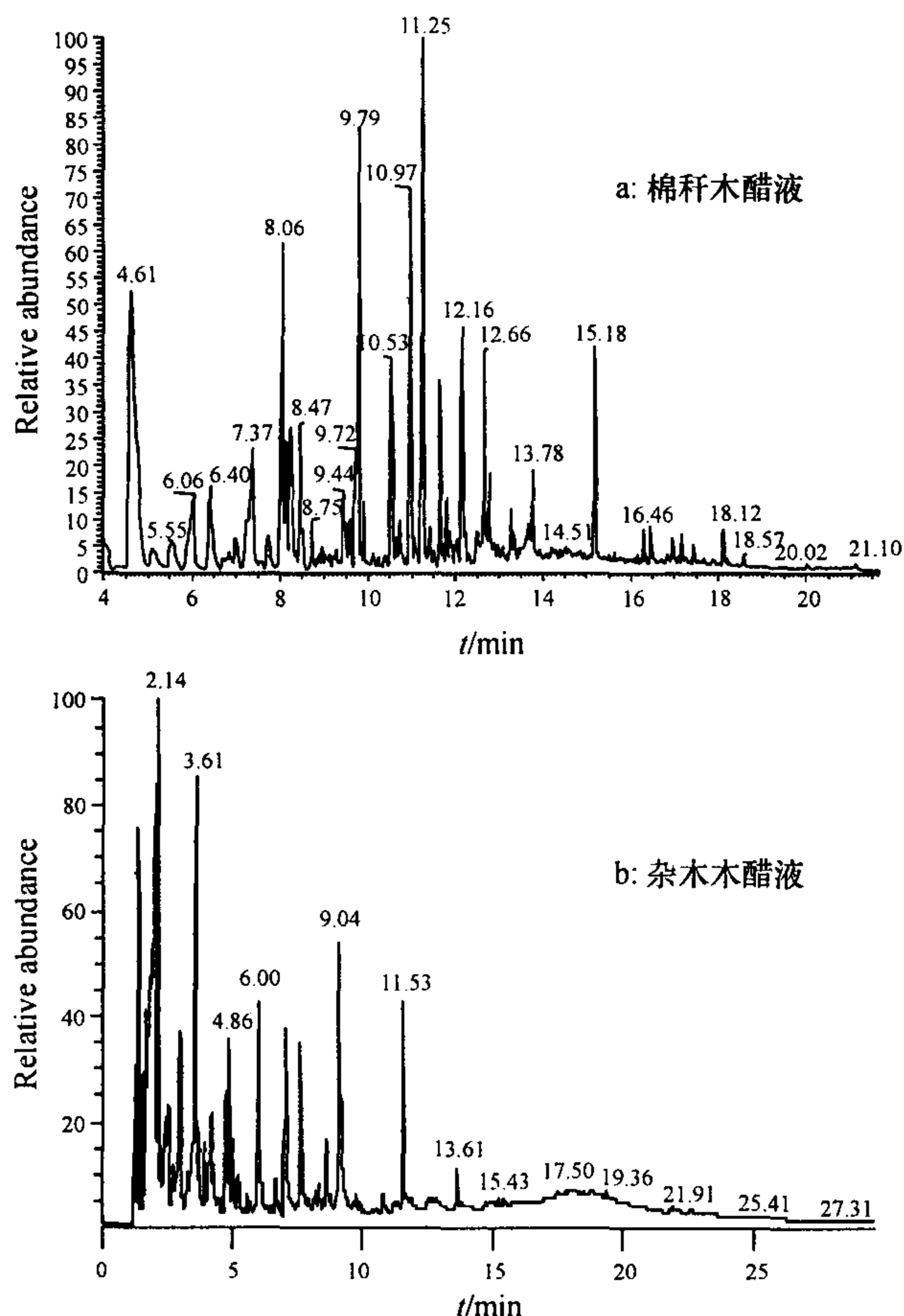


图3 2种木醋液气质扫描图谱

Fig.3 The GC/MS total ionic chromatograph of two wood vinegars

醇类物质两者差别较大,棉秆醇类占有有机物的19.96%,种类相对较少,杂木木醋醇类占有有机物的6.81%,种类检测到6种。两者醇类成分皆不相同。

2种木醋酮类成分与含量有较大区别。棉秆检测到酮类物质为6种,质量分数为8.51%,杂木中酮类物质11种,质量分数为17.83%,两者酮类物质皆不相同,从比较结果来看,棉秆的酮类物质主要以制作香料为主,主要组分含量比较集中,而杂木的酮类物质应用领域更为广泛,并且组分含量相对比较均匀。

醛类、酯类及其他组分,棉秆木醋相对杂木而言,含量及种类都较少,并且在杂木木醋中发现未知成分。说明原料种类的复杂性对其木醋组分种类起着极其重要的作用。

3 结论

棉秆与杂木木醋主要成分分别是酸类、酮类、酚类、醇类等有机物质,棉秆木醋有30种成分,杂木则有41种;棉秆木醋的酚类物质远远高于杂木木醋的,但其他有机物质分别少于杂木木醋。

通过理化指标比较,杂木木醋颜色相对棉秆木醋较稳定,棉秆木醋焦油质量分数低于杂木木醋2.7倍。

根据棉秆木醋与杂木木醋的比较分析,棉秆木

醋焦油质量分数低且具有较多酚类物质,所以棉秆木醋可以作为农林生产防虫、抑菌较好的天然产品之一,为新疆棉花产业废弃物再利用、选择性开发高附加值产品提供一定的理论依据。

参考文献:

- [1] MITSUYOSHI Y, MADOKA N, KEKO H, et al. Termiticidal activity of wood vinegar, its components and their homologues[J]. The Japan Wood Research Society, 2002, 48: 338-346.
- [2] 野木静, 鯨岡啟智, 山内晴良. 木酢液の精製と木酢液の果樹、樹木等にする成長促進効果[M]//木材炭化成分多用途利用技術研究組. 木炭と木酢液の新用途開発研究成果集. 東京: 全國林業改良普及協會, 1990: 315-330.
- [3] 林良太郎. 市販の木酢液の種類・性質・特性[M]//炭やきの會. 環境を守る炭と木酢液. 東京: 家の光協會, 1991: 172-173.
- [4] YOSHIMOTO T. Present status of wood vinegar studies in Japan for agricultural usage[J]. Special Publication-Tai-chung District Agricultural Improvement Station, 1994, 3(35): 811-820.
- [5] SCHORNER A. Effects of treatments with strong electrolysed water and an organic extract with minerals on fruit quality of mandarins-a field trial[J]. West Palacarat Regional Section, 2001, 24(5): 401-402.
- [6] MEKBUNGWAN A, YAMAUCHI K, SAKAIDA T. Intestinal villus histological alterations in piglets fed dietary charcoal powder including wood vinegar compound liquid[J]. Anatomical Histology Embryology, 2004, 33(1): 6-11.
- [7] MASANORI K, YOSHIJI N. Effects of charcoal with pyro-ligneous acid and barnyard manure on bedding plants[J]. Scientia Horticulturae, 2004, 101: 327-332.
- [8] 王海英. 木醋液对植物生长调节机理研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学林学院, 2005.
- [9] 吴晓东, 曹敏建. 不同药剂处理对玉米苗期形态特征及抗旱能力的影响[J]. 玉米科学, 2006, 14(1): 120-122.
- [10] 陈杰, 周胜军, 戴丹丽, 等. 木醋液对营养液栽培生菜光合作用及养分吸收的影响[J]. 上海交通大学学报: 农业科学版, 2005, 23(3): 249-252.
- [11] 张全国, 李鹏鹏, 倪慎军, 等. 沼液复合型杀虫剂研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(6): 157-160.
- [12] 胡福昌, 陈顺伟, 康志雄, 等. 竹材列管移动床连续干馏炭化的工业试验[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(2): 47-51.
- [13] 宋焯, 翟衡, 刘金豹, 等. 苹果加工品种果实中的酚类物质与褐变研究[J]. 中国农业科学, 2007, 40(11): 2563-2568.
- [14] ZEMEL G P, SIMS C A, MARSHALL M R, et al. Low pH inactivation of polyphenoloxidase in apple juice[J]. Journal of Food Science, 1990, 55(2): 562-565.

【责任编辑 周志红】