

低共熔溶剂预处理对笋壳木质素结构及物化性质的影响

胡强^{1,2}, 王延云^{2*}, 龚卫华³, 王燕², 唐梦劫²

¹乐山师范学院竹类病虫害防控与资源开发四川省重点实验室;

²乐山师范学院生命科学学院, 乐山 614000; ³吉首大学杜仲综合利用技术国家地方联合工程实验室, 吉首 416000

摘要:以慈竹(*Neosinocalamus affinis*)笋壳为原料,采用氯化胆碱和乳酸低共熔溶剂预处理提取氯化胆碱-乳酸(choline chloride-lactic acid, CC-LA)木质素,并对木质素结构、热稳定性及抗氧化活性进行表征和分析。结果表明:CC-LA木质素的得率在37.67%~62.32%之间,远高于磨木木质素的得率(13.4%)。CC-LA木质素相对分子质量低,多分散性指数小于2,结构均一性好。在氯化胆碱与乳酸的物质的量之比为1:3,处理温度为130℃条件下得到CC-LA₃130木质素,该木质素较其他CC-LA木质素和磨木木质素醇羟基含量最低,酚羟基含量最高,热稳定性最好,清除DPPH自由基活性最强,自由基清除指数为3.77,高于商业抗氧化剂2,6-二叔丁基对甲酚(2.11),本研究说明了氯化胆碱/乳酸在最佳条件下(1:3,130℃)提取的木质素具有应用于抗氧化剂领域的潜力。

关键词:低共熔溶剂;笋壳;木质素;结构;热稳定性;抗氧化性

中图分类号:O636.2;R914

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2023)3-0365-07

DOI:10.16333/j.1001-6880.2023.3.001

Effect of deep eutectic solvent pretreatment on the structure and physicochemical properties of lignin from bamboo shoot shell

HU Qiang^{1,2}, WANG Yan-yun^{2*}, GONG Wei-hua³, WANG Yan², TANG Meng-jie²

¹Bamboo Diseases and Pests Control and Resources Development Key Laboratory of Sichuan Province, Leshan Normal University; ²College of Life Science, Leshan Normal University, Leshan 614000, China;

³National and Local United Engineering Laboratory of Integrative Utilization of *Eucommia ulmoides*, Jishou University, Jishou 416000, China

Abstract: Choline chloride-lactic acid (CC-LA) lignin was extracted from the shells of bamboo shoots of *Neosinocalamus affinis* with choline chloride and lactic acid deep eutectic solvent. The structure, thermal stability and antioxidant activity of lignin were characterized and analyzed. The results showed that the yield of CC-LA lignin ranged from 37.67% to 62.32%, which was much higher than that of milled wood lignin (13.4%). CC-LA lignin has low relative molecular mass, polydispersity index less than 2, and good structural homogeneity. CC-LA₃130 lignin was prepared at 130℃ with the molar ratio of choline chloride to lactic acid of 1:3. Compared with other CC-LA lignin and milled wood lignin, CC-LA₃130 lignin had the lowest alcohol hydroxyl content, the highest phenolic hydroxyl content, the best thermal stability, and the strongest scavenging activity of DPPH, and the free radical scavenging index is 3.77, which is higher than the commercial antioxidant butylated hydroxytoluene (2.11). This study demonstrates that lignin extracted from choline chloride/lactic acid under optimal conditions (1:3, 130℃) has the potential to be used in the field of antioxidants.

Key words: deep eutectic solvent; bamboo shell; lignin; structure; thermal stability; antioxidant activity

木质素是由苯基丙烷结构单元经过氧化耦合形成的无定形天然高分子聚合物,是非水溶性膳食纤维成分之一,含有甲氧基、酚羟基、醇羟基、羧基等活

性基团,具有较高的生物学活性^[1,2]。Rodríguez-gutiérrez等^[3]研究发现与纤维素和半纤维相比,木质素对胆汁酸具有更强的吸附能力;Gong等^[4]研究表明,木质素可以用作α-淀粉酶的固定化载体。木质素还具有较强的抗氧化、抗菌、抗紫外、防晒护肤及抑制皮肤癌等生物学活性,且对生物相容性较好^[5-7],具有应用于食品和化妆品行业的潜力。

收稿日期:2022-10-13 接受日期:2023-02-15

基金项目:乐山师范学院“科研培育计划”(2022SSDJS017, 2022SSDJS002);四川省高等教育人才培养质量和教学改革项目(JG2021-1252, JG2021-1255)

*通信作者 Tel:86-018808331889; E-mail:hqwyy2186250@163.com

目前为止,木质素提取有一系列的化学、机械和生物预处理技术,包括蒸汽爆破、有机溶剂预处理、低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)等预处理方法,但是化学方法分离木质素需要强酸或强碱和高温高压等条件,对环境产生污染,生物法又常常受温度以及生物本身的活性的不确定性而限制产生^[8-10]。DES 称为低共熔溶剂、类离子液体,是由氢键供体和氢键受体组成的低共熔混合物, Ma 等^[11]研究表明 DES 溶剂不仅可高效溶解木质素,而对纤维素几乎不溶解。DES 溶剂由于它的理化性质,使得 DES 溶剂具有低于自身任何组分的熔点,在室温下是液态的共熔物系统,DES 溶剂被认为是降低木质纤维素物理屏障的高效方法,同时具有制备简单、绿色环保、经济实惠等优点^[12]。

根据 pH 不同,DES 可以分为中性、酸性和碱性三种。Tan 等^[13]对比分析了中性、酸性和碱性 DES 对油棕空果壳木质素的提取效果,发现酸性 DES 提取效果强于其他两种。在酸性 DES 中, Tan 等^[14]研究发现氯化胆碱-乳酸和氯化胆碱-甲酸 DES 相比,氯化胆碱-乳酸提取的木质素含有很多的 β -O-4' 连接键,具有更多生物活性位点,而氯化胆碱-甲酸木质素结构破坏较多,产生更多的缩合结构,因此氯化胆碱-乳酸 DES 提取的木质素更适宜进一步应用。但目前将 DES 溶剂应用于笋壳原料,提取木质素的研究很少。四川省竹资源丰富,其中慈竹栽培的面积已达 100 000 hm²,每年会产生巨大的笋壳废弃物^[15]。因此,本研究以慈竹笋壳为实验原料,采用不同条件的 DES 溶剂(氯化胆碱和乳酸摩尔比分别为 1:3、1:6、1:9)和温度(90、110、130 °C)预处理提取木质素,然后将磨木木质素和 DES 溶剂预处理木质素进行凝胶色谱、红外光谱、磷谱、热重分析进行对比分析,探究 DES 提取木质素的结构与热稳定性,并进一步研究抗氧化活性的强弱,从而找到合适提取木质素的 DES 溶剂比例和温度条件,旨在笋壳资源的高值化利用提供一个新的方向。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用慈竹笋壳,采于乐山市安谷镇。氯化胆碱(分析纯,98%),上海易恩化学技术有限公司;DL-乳酸(分析纯,85%~90%),上海易恩化学技术有限公司;无水乙醇(分析纯),成都市科隆化学有限公司;甲苯(分析纯),成都市科隆化学有限公司;丙酮(分析纯),成都市科隆化学有限公司。

1.2 仪器与设备

凝胶色谱分析系统(GPC,日本 Shimadzu 公司);iS10 红外光谱(FTIR,美国尼高力公司);Mettler TG-DSC 3 + 差示扫描量热仪(美国梅特勒公司);AVAVCE III 600M 核磁共振仪(NMR,德国 Bruker 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 原材料处理

笋壳清洗,放置于阴凉处阴干,粉碎,过 40~60 目筛后置于 60 °C 恒温箱进行烘干,将甲苯和丙酮按照 2:1(V/V)的比例进行混合后放入索氏提取器,于 95 °C 抽提 4 h,以此去除笋壳粉中的油脂以及色素,过滤,60 °C 烘干后备用。抽提后笋壳原料组分采用美国可再生能源实验室标准方法测定^[16],木质素的含量为 26.37%。

1.3.2 磨木木质素提取

参考 Gong 等^[12]方法提取磨木木质素(milled wood lignin, MWL)。称取 25 g 样品球磨 5 h,取球磨后样品,按料液比 20:1 加入用二氧六环(96%)于常温下(磁力搅拌)提取 24 h(两次),合并 2 次提取液,于真空旋转蒸发仪中(40 °C)浓缩,得到粗制 MWL。将该木质素溶解在 80 mL 吡啶/醋酸/水 = 9:1:4(V/V/V)溶液中,用 100 mL 三氯甲烷抽提 3 次,静置分层,下层为含有木质素的有机层。合并有机溶液,减压浓缩至 50 mL,逐滴加入 10 倍体积的乙醚中沉淀,真空干燥即得纯化 MWL,得率为 13.4%。

1.3.3 DES 溶液准备

氯化胆碱在 80 °C 干燥箱内干燥 6 h 后才能进行使用,将氯化胆碱和乳酸分别按 n(氯化胆碱):n(乳酸) = 1:3、1:6、1:9 混合,在 60 °C 搅拌(转速 200 r/min)直至混合物透明澄清,即为氯化胆碱-乳酸(choline chloride-lactic acid, CC-LA) DES。

1.3.4 DES 分离木质素

将 5 g 抽提后笋壳样品与 CC-LA(三种不同的摩尔比)按照 1:10(g/g)的料液比混合于耐压瓶中,分别在 90、110、130 °C 条件下加热反应 4 h。加热完成后冷却至室温,用 200 mL 丙酮进行连续冲洗,混合物倒入真空抽滤装置中进行抽滤,然后用过量的去离子水进行冲洗,至 pH 为中性,将滤液在 60 °C 旋转浓缩至 30 mL,加入纯水 300 mL 沉淀木质素,离心,用 20 mL 的 10% 乙醇进行洗涤固体,然后再离心,如此洗涤 3 次以后得到木质素固体,冷冻干燥得 CC-LA 木质素^[13]。不同摩尔比和不同温度下

获得的木质素分别命名为 CC-LA₃90、CC-LA₃110、CC-LA₃130、CC-LA₆90、CC-LA₆110、CC-LA₆130、CC-LA₉90、CC-LA₉110、CC-LA₉130。按式(1)计算其木质素的提取率。

$$\text{提取率} = \frac{\text{提取的木质素质量}}{\text{样品质量} \times \text{Klason 木质素的含量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 结构表征

1.4.1 分子量的测定

称取 4 mg 乙酰化的木质素样品溶解于 2 mL 四氢呋喃(色谱级)中,采用凝胶渗透色谱测定木质素的分子量^[17]。采用聚苯乙烯标样建立标准曲线,计算木质素的重均分子量(weight-average molecular weight, Mw)、数均分子量(number-average molecular weight, Mn)及多分散性指数(polydispersity index, PDI)(Mw/Mn)。

1.4.2 傅里叶红外光谱(FI-TR)分析

将木质素与溴化钾(光谱级)混合后压片(样品浓度为 1%),参数设定为扫描 32 次,波数范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.4.3 定量磷谱(³¹P-NMR)分析

准确称取 40 mg 木质素样品充分溶解于 500 μL 氘代吡啶和氘代氯仿的混合溶液(1.6:1, V/V, A 液)中,以 100 μL 环己醇(10.85 mg/mL)作为内标,然后添加 100 μL 乙酰丙酮三价铬作为弛豫试剂(5 mg/mL)(内标及弛豫试剂均由 A 液配制配置),最后添加 100 μL 磷化试剂(2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, TMDP),反应 10 ~ 15 min 后进行测定,参数为采用反转门控去耦技术,脉冲角度 30°,脉冲时间 4 s,弛豫时间 10 s,扫描 256 次。

1.4.4 热稳定性分析

称取 10 mg 样品置于坩埚中,测试参数为氮气流速为 100 mL/min,加热速率为 10 °C/min,测试温度范围为 30 ~ 800 °C。

1.4.5 抗氧化活性分析

参考 Gong 等^[1]方法,测定木质素对 DPPH 自由基清除能力来评价木质素抗氧化活性。将适量木质素溶解于 0.1 mL 90% 二氧六环水溶液中,加入 3.9 mL DPPH 溶液(0.06 mmol/L 溶于甲醇溶液),25 °C 条件下避光反应 30 min。于 517 nm 波长(紫外分光光度计测定)测定混合液的吸光度 A_s。同时,测定空白样吸光度 A_b。按式(2)计算木质素对 DPPH 自由基清除率 S,并计算木质素样品对 DPPH 自由基

的半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration, IC₅₀),然后按公式(3)计算清除自由基指数(radical scavenging index, RSI)。

$$S = \frac{A_b - A_s}{A_b} \times 100\% \quad (2)$$

$$RSI = \frac{1}{IC_{50}} \quad (3)$$

1.5 数据处理

测定的数据采用 Excel 2010 软件处理,以平均值 ± 标准差表示,均为 3 次平行;采用 Origin 2 021 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 CC-LA 木质素得率

DES 预处理笋壳后木质素的得率见表 1。由表 1 可知,随着预处理温度的升高,CC-LA 木质素得率增加,这可能是因为高温更容易破坏植物细胞壁中的氢键,使木质素更容易溶出^[18,19]。在同一温度条件下,氯化胆碱和乳酸摩尔比为 1:6 时,CC-LA 木质素得率最高。本研究的 CC-LA₆110 木质素得率(62.32%)要高于同类型的氯化胆碱/乳酸在 1:10、120 °C、6 h 条件下桉木的得率(46.9%)^[20]和氯化胆碱/乳酸在 1:2、145 °C、9 h 条件下花旗松的得率(58.2%)^[21],这可能是因为氯化胆碱/乳酸 DES 溶液对禾本科原料的分离能力更强。为进一步比较 CC-LA 木质素的结构、热稳定性及抗氧化性质,选取同一摩尔比不同温度的 CC-LA₃90、CC-LA₃110、CC-LA₃130,和同一温度不同摩尔比 CC-LA₆110、CC-LA₉110 共五种木质素做进一步的分析。

表 1 DES 预处理后笋壳的木质素得率

Table 1 Lignin yield of bamboo shell by DES pretreatment

预处理温度 Pretreatment temperature (°C)	氯化胆碱:乳酸 (物质的量比) Choline chloride : lactic acid (molar ratio)	木质素得率 Lignin yield (%)
90	1:3	37.67 ± 1.81
	1:6	41.42 ± 2.05
	1:9	38.21 ± 1.78
110	1:3	60.89 ± 2.94
	1:6	62.32 ± 3.01
	1:9	58.39 ± 2.99
130	1:3	62.25 ± 3.15
	1:6	62.28 ± 3.09
	1:9	57.78 ± 2.76

2.2 笋壳木质素的相对分子质量

分子质量和多分散性是木质素重要的物理和化学性质,影响其在化学转化和生物材料制备方面的潜力^[22]。CC-LA 木质素和 MWL 木质素相对分子质量的分布见表 2。由表 2 可知,MWL 的 Mn 和 Mw 均要高于 CC-LA 木质素的相对分子质量,说明经过低共熔溶剂预处理,木质素大分子上的化学键断裂,CC-LA 木质素的相对分子质量降低,这与后面的红外光谱分析结果一致,较 Cheng 等^[17]结果相似。在氯化胆碱和乳酸摩尔比相同(1:3)的情况下,随着温度的升高,CC-LA 木质素的相对分子质量有所降低,这说明木质素分子间的化学键在高温下断裂更多。而在 110 °C 条件下,CC-LA₃110 木质素的 PDI 最小,均一性最好。在同一温度(110 °C),不同氯化胆碱和乳酸摩尔的条件下,CC-LA 木质素的分子质量都较低,PDI < 2,均一性较好,与 Su 等^[23]采用氯化胆碱和乳酸的低共熔溶剂预处理白杨木木质素相比,笋壳木质素相对分子质量较低,但 PDI 相似,这可能与不同原料来源有关。

表 2 CC-LA 和 MWL 木质素相对分子质量

Table 2 Relative molecular mass of CC-LA and MWL

样品 Sample	数均分子量 Mn (Da)	重均分子量 Mw (Da)	多分散性指数 PDI
MWL	2 038	3 872	1.9
CC-LA ₃ 90	1 062	1 756	1.7
CC-LA ₃ 110	608	931	1.5
CC-LA ₃ 130	530	858	1.6
CC-LA ₆ 110	611	981	1.6
CC-LA ₉ 110	698	1 263	1.8

2.3 FI-TR 分析

参考相关文献^[1,24],CC-LA 和 MWL 木质素的红外光谱特征峰及其归属见图 1 和表 3。CC-LA 和 MWL 木质素的特征图谱基本相似,只在吸收峰的程度有所差别。如图 1 所示,3 430 cm⁻¹处为羟基(O-H)的伸缩振动;2 938、1461 cm⁻¹处为甲基、亚甲基、次亚甲基的伸缩、变形振动;1 730 cm⁻¹处为非共轭的羧基及内酯、酯 C = O 的伸缩振动;1 604、1 513、1424 cm⁻¹处为木质素的芳香环骨架的伸缩、变形振动;1 328 cm⁻¹和 1 127 cm⁻¹处为紫丁香基型结构单位(S)芳环的伸缩振动和 C-H 键平面内振动;1 264 cm⁻¹处为愈创木基结构单元(G)C = O 键的伸缩振动;1 035 cm⁻¹处是芳香环 C-H 键平面内变形振动;

1 169 cm⁻¹处为共轭酯基 C = O 键的振动,说明该笋壳木质素中含有酯键链接单元。综上可知,该笋壳木质素为 GSH 型木质素。由图 1 可知,CC-LA₃90、CC-LA₃110、CC-LA₃130 在 2 938 cm⁻¹及 1 730 cm⁻¹这两个吸收峰的强度有着明显减弱,说明在氯化胆碱和乳酸摩尔比为 1:3 的预处理条件下,木质素结构中脂肪族侧链的断裂情况明显增加。并且在 1 264 cm⁻¹和 1 127 cm⁻¹这个吸收峰也有着明显减弱,说明相对于其他两种摩尔比的条件下,氯化胆碱和乳酸摩尔比为 1:3 条件下,愈创木基和紫丁香基具有更强的降解作用。

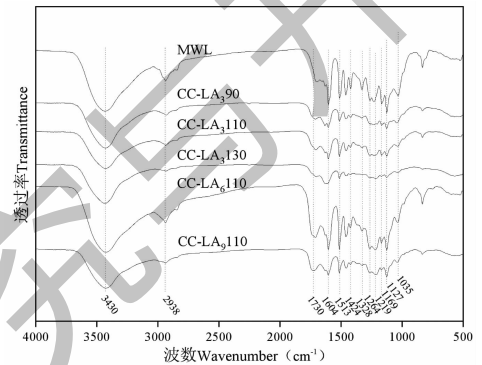


图 1 CC-LA 和 MWL 木质素傅里叶红外光谱图

Fig. 1 FI-TR spectra of CC-LA and MWL

表 3 CC-LA 和 MWL 木质素红外光谱分析

Table 3 FI-TR analysis of CC-LA and MWL

波数 Wavenumber (cm ⁻¹)	吸收峰归属 Attribution of absorption peak
3 430	羟基的伸缩振动
2 938	甲基、亚甲基、次亚甲基的 C-H 键伸缩振动
1 730	非共轭的羧基及内酯、酯的 C = O 键伸缩振动
1 604	芳香环骨架伸缩振动
1 513	芳香环骨架伸缩振动
1 461	甲基和亚甲基 C-H 键变形振动
1 424	芳香环骨架变形振动
1 328	紫丁香基型芳环的伸缩振动
1 264	愈创木基型 C = O 键伸缩振动
1 219	C = O、C-O 及 C-C 键伸缩振动
1 169	酯基 C = O 键振动
1 127	紫丁香基型 C-H 键平面内振动
1 035	芳香环 C-H 键面内变形振动

2.4 ³¹P-NMR 分析

为了更好的定量木质素的功能基团,对提取的

木质素采用定量磷谱分析,见图 2,具体定量的结果见表 4。具体的定量区间为:醇羟基和羧基的积分区域分别为 146.0 ~ 149.0 ppm 和 134.2 ~ 136.0 ppm。在愈创木基和紫丁香基上非缩合的羟基峰主要分布在 138.8 ~ 140.2 ppm 和 142.2 ~ 143.0 ppm 的区域,愈创木基缩合的羟基信号是在 141.4 ~ 142.2 ppm^[25,26]。由表 4 可知,相较于 MWL(1.21 mmol/g),CC-LA 木质素酚羟基含量均有所上升(1.22 ~ 2.08 mmol/g),可能是因为木质素在 CC-LA 处理下, β -O-4 键断裂,产生了较多的酚羟基。而 CC-LA 木质素醇羟基均低于 MWL,而羧基含量呈上升趋势,可能是原因是醇羟基基团被修改或是被氧

化成了羧基基团^[4]。在氯化胆碱和乳酸摩尔比相同的条件下,随着温度的升高,醇羟基的含量降低,而酚羟基的含量升高,说明高温条件下更易于 β -O-4 键断裂。但在温度超过 110 °C 时,会产生一定的缩合反应^[12]。氯化胆碱和乳酸摩尔比为 1:6,温度 130 °C 条件下提取的木质素醇羟基含量最低,而酚羟基含量最高。酚羟基的含量与自由基清除能力有很大的关联,研究表明木质素的酚羟基的含量与其抗氧化抗菌性呈正相关,而醇羟基的含量与其抗氧化呈现负相关。但木质素的抗氧化活性并不是只依赖羟基的含量来决定,其他的众多因素也能造成影响^[4]。

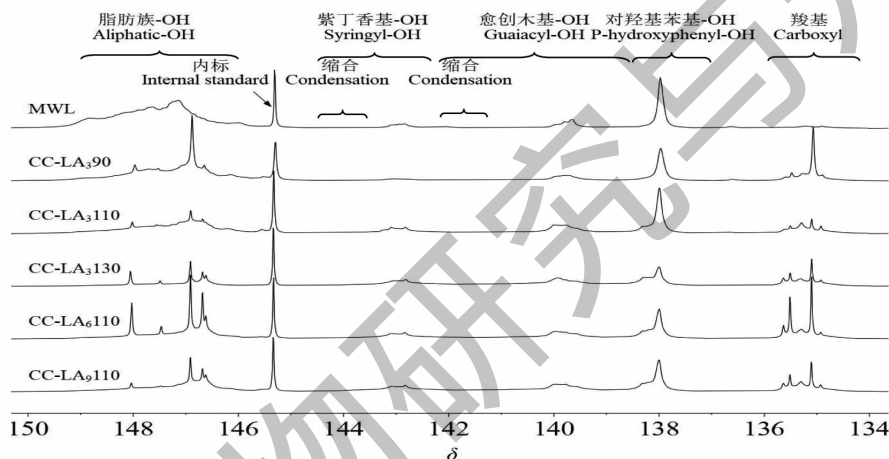


图 2 CC-LA 和 MWL 木质素磷谱图

Fig. 2 ³¹P-NMR spectra of CC-LA and MWL

表 4 CC-LA 和 MWL 木质素磷谱定量结果

Table 4 Quantitative of the ³¹P-NMR spectra of CC-LA and MWL

样品 Sample	醇羟基-OH Alcohol hydroxy-OH (mmol/g)	紫丁香基-OH Syringyl-OH (mmol/g)		愈创木基-OH Guaiacyl-OH (mmol/g)		对羟基苯基-OH <i>p</i> -Hydroxyphenyl-OH (mmol/g)	羧基 Carboxyl (mmol/g)
		缩合 Condensation	非缩合 Non-condensation	缩合 Condensation	非缩合 Non-condensation		
MWL	3.70	0.02	0.12	0.03	0.30	0.74	0.08
CC-LA ₃ 90	2.14	0.01	0.08	0.02	0.43	0.68	0.56
CC-LA ₃ 110	1.43	0.04	0.25	0.06	0.47	0.67	0.39
CC-LA ₃ 130	0.69	0.09	0.38	0.14	0.67	0.62	0.59
CC-LA ₆ 110	1.61	0.06	0.31	0.09	0.54	0.65	0.80
CC-LA ₉ 110	1.48	0.06	0.32	0.09	0.55	0.71	0.61

2.5 热稳定性分析

在应用过程中,木质素的热稳定性具有很重要的意义。CC-LA 木质素和 MWL 的热重 (thermo-

gravimetry, TG) 曲线见图 3。从图中可以看出热解过程大致分为 3 个阶段,第一个阶段是木质素中所含有的一些少量小分子气体和一些游离水的挥发,

温度范围在常温到 220 °C。第二阶段温度从 220 °C 到 480 °C,这个阶段为木质素的快速热解阶段,木质素 C-C 键、C-O 键断裂而大量失重。第三阶段是木质素的碳化阶段,剩余碳骨架^[2]。在 800 °C 下, MWL 的残炭率为 31.08%,与 CC-LA₃110、CC-LA₆110、CC-LA₉110 残炭率相近,而 CC-LA₃90 残炭率最低,可能是因为该木质素结构疏松,反应活性比较强。CC-LA₃130 木质素的残炭率最高为 42.33%,热稳定性最好。CC-LA 木质素的热稳定性高于乳酸、纤维素(380 ~ 450 °C 完全热解)等生物基聚合物^[27],使 CC-LA 木质素具有制备碳材料的优势。

2.6 抗氧化活性分析

木质素结构中含有酚羟基,可以清除自由基,具有作为抗氧化剂的潜力。CC-LA 木质素对 DPPH 清除率见表 5 所示。越低的 IC₅₀ 值和越高的 RSI 值说明样品的抗氧化活性越强。由表 5 可知,所有 CC-LA 木质素比商业抗氧化剂 BHT 具有更强的抗氧化活性。在同一摩尔比条件下,随着温度的升高,木质素抗氧化活性逐渐增强。CC-LA₃130 木质素的抗氧化活性最高,与其高酚羟基含量和低醇羟基含量有

关。有研究表明木质素的抗氧化活性与酚羟基含量呈正相关而与醇羟基的含量呈负相关^[12]。Cheng 等^[17]研究表明,低共熔溶剂木质素具有较高的抗氧化活性,其抗氧化性要高于商业抗氧化剂 BHA。与本研究结果一致,说明低共熔溶剂木质素抗氧化活性较强,具有应用于工业抗氧化剂方面的潜力。

3 结论

本研究采用氯化胆碱/乳酸作为低共熔溶剂提取 CC-LA 木质素,在较温和的条件下:氯化胆碱/乳酸 = 1:6,温度 110 °C,其木质素得率为 62.32%,高于其他的低共熔溶剂溶剂,可能是因为氯化胆碱/乳酸 DES 溶液对禾本科原料的分离能力更强,远高于 MWL(13.4%)的得率,说明该提取方法可适用于笋壳木质素的提取。CC-LA 木质素的分子量都较低, PDI < 2,均一性较好,说明经过低共熔溶剂预处理,木质素大分子上的化学键断裂。经 FI-TR 和 ³¹P-NMR 分析发现,CC-LA 木质素含有较多酚羟基,热稳定性好,与商业抗氧化剂相比,具有更高的抗氧化活性,因为木质素的抗氧化活性与酚羟基含量呈正相关。因此,CC-LA 木质素具有应用于食品、制药及化妆品抗氧化剂的前景。

参考文献

- Gong WH, Ma Y, Lv X, et al. Structural features and antioxidant activities of lignin extracted from sunflower seed shell [J]. Food Sci (食品科学), 2017, 38: 145-150.
- Gong WH, Hu Q, Xiang ZY, et al. Structural characteristics and antioxidant activities of acetic acid lignin from bamboo shell [J]. Fine Chem (精细化工), 2017, 34: 1417-1422.
- Rodríguez-gutiérrez G, Ruíbo-senent F, Lamamunoz A, et al. Properties of lignin, cellulose, and hemicelluloses isolated from olive cake and olive stones: binding of water, oil, bile acids, and glucose [J]. J Agr Food Chem, 2014, 62: 8973-8981.
- Gong WH, Ran ZX, Ye FY, et al. Lignin from bamboo shoot shells as an activator and novel immobilizing support for α -amylase [J]. Food Chem, 2017, 228: 455-462.
- Fang HX, Cui P, Qian C, et al. Products separation and analysis of depolymerized lignosulfonate under mild acid-catalyzed conditions [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2018, 30: 1776-1781.
- Gong WH, Xiang ZY, Ye FY, et al. Composition and structure of an antioxidant acetic acid lignin isolated from shoot shell of bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) [J]. Ind Crop Prod, 2016, 91: 340-349.

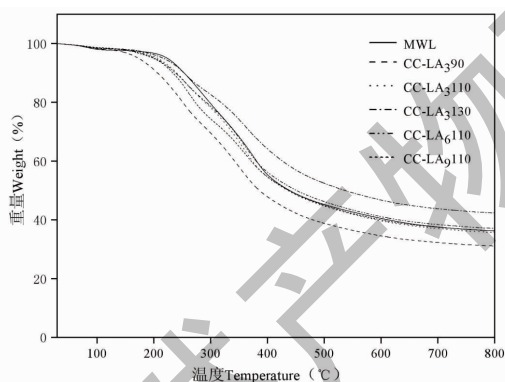


图 3 CC-LA 和 MWL 木质素的热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetry curves of CC-LA and MWL

表 5 CC-LA 木质素的抗氧化性

Table 5 Antioxidant activity of CC-LA

样品 Sample	半抑制浓度 IC ₅₀ (mg/mL)	清除自由基指数 RSI
CC-LA ₃ 90	0.858 ± 0.048	1.17
CC-LA ₃ 110	0.397 ± 0.021	2.52
CC-LA ₃ 130	0.265 ± 0.015	3.77
CC-LA ₆ 110	0.381 ± 0.022	2.62
CC-LA ₉ 110	0.436 ± 0.023	2.29
BHT	0.473 ± 0.022	2.11

- 7 Fu Y, Qian Y, Zhang AC, et al. Long-acting ultraviolet-blocking mechanism of lignin: generation and transformation of semiquinone radicals[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2022, 10: 5421-5429.
- 8 Kumar AK, Sharma S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks; a review [J]. Bioresour Bioprocess, 2017, 4:7.
- 9 Shen XJ, Wen JL, Mei QQ, et al. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization[J]. Green Chem, 2019, 21:275-283.
- 10 Lin W, Xing S, Jin Y, et al. Insight into understanding the performance of deep eutectic solvent pretreatment on improving enzymatic digestibility of bamboo residues [J]. Biore-source Technol, 2020, 306:123163.
- 11 Ma CY, Gao X, Peng XP, et al. Microwave-assisted deep eutectic solvents(DES) pretreatment of control and transgenic poplars for boosting the lignin valorization and cellulose bio-conversion[J]. Ind Crop Prod, 2021, 164:113415.
- 12 Gong WH, Zhang C, He JW, et al. A synergistic hydrothermal-deep eutectic solvents(DES) pretreatment for acquiring xylooligosaccharides and lignin nanoparticles from *Eucommia ulmoides* wood[J]. Int J Biol Macromol, 2022, 209:188-197.
- 13 Tan YT, Ngoh GC, Chua ASM. Evaluation of fractionation and delignification efficiencies of deep eutectic solvents on oil palm empty fruit bunch[J]. Ind Crop Prod, 2018, 123:271-277.
- 14 Tan YT, Chua ASM, Ngoh GC. Evaluation on the properties of deep eutectic solvent-extracted lignin for potential aromatic bio-products conversion [J]. Ind Crop Prod, 2020, 154: 112729.
- 15 Shi JY, Zhang YX, Zhou DQ, et al. Review on *Neosinocalamus* cultivars in the world[J]. World Bamboo Rattan(世界竹藤通讯), 2018, 16:45-48.
- 16 Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[J]. Laboratory Analytical Procedure, 2008, 1617:1-16.
- 17 Cheng P, Guo ZW, Xu YL, et al. Mild and efficient fractionation of moso bamboo lignin based on formic acid/guanidine hydrochloride deep eutectic solvent[J]. Fine Chem(精细化工), 2022, 39:345-351.
- 18 Watkins D, Nuruddin M, Hosur M, et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources [J]. J Mater Res Technol, 2015, 4:26-32.
- 19 Zhai QL, Long F, Jiang X, et al. Facile and rapid fractionation of bamboo wood with a p-toluenesulfonic acid-based three-constituent deep eutectic solvent[J]. Ind Crop Prod, 2020, 158:113018.
- 20 Shen XJ, Wen JL, Mei QQ, et al. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization[J]. Green Chem, 2019, 21:275-283.
- 21 Alvarez-vasco C, Ma R, Quintero M, et al. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents(DES): a source of lignin for valorization[J]. Green Chem, 2016, 18:5133-5141.
- 22 Ragauskas AJ, Beckham GT, Biddy MJ, et al. 2014. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery [J]. Science, 2014, 344:1246843.
- 23 Su Y, Huang CX, Lai CH, et al. Green solvent pretreatment for enhanced production of sugars and antioxidative lignin from poplar[J]. Bioresource Technol, 2021, 321:124471.
- 24 Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy[J]. Holzforschung, 1991, 45:21-27.
- 25 Li Z, Weng SX, Song F, et al. Synthesis and thermal analysis of lignin-based flame retardant containing nitrogen and phosphorus[J]. Chem Ind Forest Prod(林产化学与工业), 2021, 41:63-70.
- 26 Sun SL, Wen JL, Ma MG, et al. Structural features and antioxidant activities of degraded lignins from steam exploded bamboo stem[J]. Ind Crop Prod, 2014, 56:128-136.
- 27 Guo Z, Li DQ, You TT, et al. New lignin streams derived from heteropoly acids enhanced neutral deep eutectic solvent fractionation; Toward structural elucidation and antioxidant performance [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8: 12110-12119.