

鹅绒藤地上部分橡胶烃的提取与定量分析

于爽^{1,2#},曹美环^{1,2#},韩晓东^{1,2},丛靖宇^{1,2},李国婧^{1,2},王瑞刚^{1,2*}

¹内蒙古农业大学生命科学学院;²内蒙古自治区植物逆境生理与分子生物学重点实验室,呼和浩特 010018

摘要:为了缓解生产中天然橡胶来源单一的局限,本研究在前期筛选出的蒙古高原上能产生天然橡胶植物中,以鹅绒藤(*Cynanchum chinense* R. Br)为材料,通过有机溶剂萃取植物中聚合物,采用裂解气质联用法对聚合物进行定性及其组分分析,并用溴化液法对含有聚异戊二烯的萃取物进行橡胶烃含量测定。结果显示:鹅绒藤的聚合物中共分离出38种成分,主要有亚油酸乙酯、正二十八烷、正四十四烷及羽扇豆醇等。鹅绒藤的主体成分为聚异戊二烯,橡胶烃含量平均为11.73%,橡胶含量较高且生物量较大,因此,鹅绒藤可作为候选橡胶提取材料。

关键词:鹅绒藤;天然橡胶;有机溶剂萃取;聚异戊二烯

中图分类号:S3;Q946

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.S.024

Extraction and Quantitative Analysis of Rubber Compounds in Above Part of *Cynanchum chinense* R. Br

YU Shuang^{1,2#}, CAO Mei-huan^{1,2#}, HAN Xiao-dong^{1,2}, CONG Jing-yu^{1,2}, LI Guo-jing^{1,2}, WANG Rui-gang^{1,2*}

¹College of Life Sciences, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China;

²Inner Mongolia Key Laboratory of Plant Stress Physiology and Molecular Biology, Hohhot 010018, China

Abstract: To alleviate the single limitation of the natural rubber source in production, we initiated our studies by determining the potential alternative ability of *Cynanchum chinense* R. Br which come from Mongolian plateau. The rubber was extracted from the aerial parts of plant with organic solvent, and the chemical constituents were qualitatively by Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. Thirty-eight compounds were obtained from *Cynanchum chinense* and elucidated as rubber, linoleic acid ethyl ester, twenty-eight alkanes, forty-four alkanes, lupeol, and so on. The rubber was further quantified by Bromide solution method, and the result showed a higher rubber content in the aerial parts of *Cynanchum chinense* with average 11.73%.

Key words: *cynanchum chinense* R. Br; natural rubber; organic solvent extraction; polyisoprene

天然橡胶通常指从巴西橡胶树(*Hevea brasiliensis*)上采集的天然胶乳,经过凝固、干燥等工序加工而成的弹性体,主要成分是顺式聚异戊二烯,分子量高达几十万,甚至几百万^[1]。天然橡胶分子链长、构象数目多、含大量的不饱和键、以及其1,4-聚异戊二烯结构^[2]赋予了其优异的综合性能:耐受性强、弹性大、抗撕裂性和耐老化良好等特点,被广泛应用于医疗卫生、国防、交通运输、航天工业和日常生活,是重要的战略资源和基础工业原料。

巴西橡胶树作为天然橡胶唯一的原料供应植物,其种植面积狭小,受南美叶疫病的威胁,遗传改

造困难等问题时刻影响并制约着天然橡胶产业的发展,使全球天然橡胶产品质量稳定性不高,生产成本居高不下。科研工作者开始寻找其他的天然橡胶替代植物,在已经发现的多达2500多种产出聚异戊二烯物质的植物中,约有十几种具有较高利用价值的植物,例如桉叶藤、秋麒麟草、木薯、向日葵、印度榕、杜仲胶等^[3]。其中,公认的最有潜力成为天然橡胶树替代植物的两大产胶植物分别是橡胶草(*Taraxacum kok-saghyz* Rodin)^[4]和银胶菊(*Guayule*)^[5],相关研究仍处于起步阶段。

本文对蒙古高原含乳浆类植物鹅绒藤地表部分橡胶烃进行提取和定量分析,试图发现产聚异戊二烯类植物新物种,为缓解我国天然橡胶进口依赖度高,供求矛盾日益突出,自给严重不足的现状。

收稿日期:2017-10-31 接受日期:2017-12-14

基金项目:内蒙古自治区科技创新团队(201503004);

* 通讯作者 E-mail: ruigangwang@126.com

共同第一作者

1 材料与方法

1.1 材料

鹅绒藤地上部分采自内蒙古呼和浩特市凉城县周边,在无强光照射的条件下于实验台阳面放置3~4天晾干、封存。正己烷、丙酮、溴素等均为分析纯,购于天津市北联精细化学品开发有限公司。

1.2 方法

1.2.1 化合物的萃取与分析

取已晾干的样品 25.0 g,加入 200 mL 10% NaOH,超声破碎 4 h(功率 30 Hz)后,离心 5000 rpm \times 2 min,弃掉上清液,在离心管中加入蒸馏水继续离心,如此反复至 pH = 7.0 为止。将残渣在 65 $^{\circ}$ C 下烘干,残渣中的叶绿素和木质素等杂质被 95% 的无水乙醇萃取除掉,样品在 65 $^{\circ}$ C 烘干,保存。取烘干样品 7.0 g,加入 150 mL 正己烷,于 80 $^{\circ}$ C 条件下索氏萃取 10 h,萃取液在 35 $^{\circ}$ C 条件下水浴旋转蒸发浓缩。

本实验采用裂解气相色谱法和质谱法对萃取化合物进行组分分析。

1.2.2 橡胶烃含量分析

将生胶样品用丙酮抽提,烘干,取 0.20 g 样品,用剪刀剪碎,加入含有 10% 三氯乙酸的苯溶液定量到 100 mL。取 10 mL 橡胶溶液,分别加入 5 mL 的三氯甲烷,2 mL 溴化液,在室温条件下暗处溴化 2 h。溴化过程中,要经常搅拌,溴化结束时迅速加入 50 mL 95% 的乙醇溶液,并搅拌 1 min,使烧杯中的溶液澄清。将恒重的古氏坩埚中垫入石棉网,用真

空抽气过滤烧杯中的溶液,坩埚中的溶液于 65 $^{\circ}$ C 的烘箱中干燥至恒重。橡胶烃含量计算公式:

$$\text{橡胶烃} = \frac{\text{溴化橡胶质量} \times 0.299 \times 10}{\text{试样质量}} \times 100\%$$

2 结果分析

2.1 聚合物定性结果与分析

将从鹅绒藤地上部分萃取物采用裂解气相色谱法进行定性分析,在图谱上可以看见特征吸收峰,分别出现在 2.50 min 和 12.50 min,其裂解产物分别为异戊二烯和其二聚体,因此,其聚合物的主体成分为聚异戊二烯。

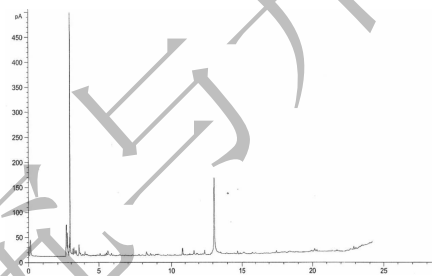


图 1 鹅绒藤聚合物定性裂解气相色谱图

Fig. 1 Characterization of polymers by pyrolysis gas chromatography from *C. chinense* R. Br

2.2 鹅绒藤中其他有机物组分分析

鹅绒藤的聚合物中共分离出 38 种成分,主要有亚油酸乙酯、正二十八烷、正四十四烷及羽扇豆醇等,如下表 1 所示。鹅绒藤聚合物中主要成分为植物醇及其异构体、环阿屯醇及烷基取代物和酯化物、一定量的饱和及不饱和的脂肪酸及酯化物、少量谷甾醇、链烷烃和烯烃及少量羽扇豆醇。

表 1 鹅绒藤主要有机成分

Table 1 The main organic ingredients of *C. chinense* R. Br

序号 Number	含量 RT	名称 Name	分子式 Molecular formula	气体 Gas
1	20.774	亚油酸乙酯	544-35-4	$C_{20}H_{36}O_2$
2	25.463	正二十八烷	630-02-4	$C_{28}H_{58}$
3	27.993	正四十四烷	7098-22-8	$C_{44}H_{90}$
4	41.130	羽扇豆醇	545-47-1	$C_{30}H_{50}O$

2.3 橡胶烃含量测定结果

通过溴化液法对以上实验材料的橡胶烃含量进行了三次平行实验,鹅绒藤的橡胶烃含量平均为 11.73%。

3 结论与讨论

本实验以产乳浆类植物鹅绒藤作为实验材料。对鹅绒藤做了聚合物的定性、有机物组分分析及橡

表2 鹅绒藤橡胶烃含量测定

Table 2 The determination of hydrocarbon content of *C. chinense*

名称 Name	1	2	3	平均值 Average
试样质量(g)	2.0	2.0	2.0	2.0
溴化橡胶质量(g)	0.0075	0.0077	0.0083	0.0078
橡胶烃(%)	11.20	11.55	12.44	11.73

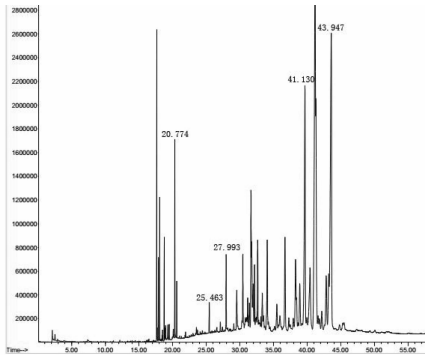


图2 鹅绒藤有机成分质谱图

Fig. 2 The organic components of *C. chinense* revealed mass spectrum

橡胶烃含量实验。通过裂解气相色谱法对鹅绒藤的萃取物定性实验,检测到含有聚异戊二烯的成分。在质谱法中,其有机物主成分都为植物醇及其异构体、环阿屯醇及烷基取代物和酯化物、一定量的饱和及不饱和的脂肪酸及酯化物、链烷烃及烯烃以及少量的谷甾醇及羽扇豆醇。在检测橡胶烃含量实验中,鹅绒藤的橡胶烃含量平均为11.73%。目前,还没有关于鹅绒藤为实验材料橡胶烃含量的报道,在本研究中,鹅绒藤的橡胶烃含量较高。

本研究以鹅绒藤为实验材料,对其聚合物萃取、聚合物定性、橡胶烃含量和组分分析等方面进行研究,其中定性实验所采用裂解气相色谱法。组分分析的研究结果均描述各组分的名称,无组分的含量,原因是在聚合物萃取过程中存在杂质,无法准确测出各组分的含量。

未来还可以对鹅绒藤含有的聚异戊二烯构型进一步研究,鉴定其分子构型为顺式或反式;除此之外,也可以利用凝胶渗透色谱法^[11]测定其橡胶分子量,以此来研究物理特性。

参考文献

1 Du LQ(杜立群),Zhang JC(张继川),Liao SQ(廖双泉).

Natural rubber and biological elastomer [M]. Chemical Industry Press, 2014.

2 Wu LM, Liao SQ, Qu P, et al. Structural characterization of natural rubber recent research advancements [J]. *Adv Mater Res*, 2014, 1052: 231-241.

3 Augustus GDPS, Seiler GJ. *Ficus elastica*, The Indian rubber tree-An underutilized promising multi-use species [J]. *Bio-mass & Bioenergy*, 2011, 35: 3247-3250.

4 Hallahan DL, Keiper-Hrynko NM. Cis-prenyltransferases from the rubber-producing plants Russian dandelion (*Taraxacum kok-saghyz*) and sunflower (*Helianthus annuus*) [P]. US7205456, 2007.

5 Coates W, Ayerza R, Ravetta D. Guayule rubber and latex content--seasonal variations over time in Argentina [J]. *Ind Crop Prod*, 2001, 14(2): 85-91.

6 Deng HY(邓海燕). *Taraxacum officinale* Dandelion rubber technology development boom [J]. *China Petrol & Chem Ind* (中国石油和化工), 2012, 7: 20.

7 Zhao PJ(赵平娟). An F(安峰). Brazilian rubber vigorously and replace glue production plants and technology research and development suggestion [J]. *Chin Agri Notified* (中国农学通报), 2012, 34: 124-130.

8 Lau N, Makita Y. The rubber tree genome shows expansion of gene family associated with rubber biosynthesis [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 2045-2322.

9 Sun SQ(孙树泉), Zhang JC(张继川). The research progress of biological base rubber [C]. The 17th Chinese tyre technology symposium proceedings (第17届中国轮胎技术研讨会论文集), 72-75.

10 Liu Y(刘禹), Zhao SS(张邵松). Near infrared spectrum rapid determination of silver glue chrysanthemum of resin and rubber content in biomass [J]. *Tech Res* (技术研究), 2015, 5: 68-70.

11 Kennedy JA, A. W. Taylor. Analysis of proanthocyanidins by high-performance gel permeation chromatography. *J Chromatogr A*, 2003. 995: 9-107.