

# 杜仲橡胶的提取效率研究

石飞飞, 高 晗, 陈 帅, 王颖悟, 梁宁宁, 夏 琳\*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 研究预处理和提取方法对杜仲橡胶提取效率的影响。结果表明: 与超微粉碎预处理相比, 生物酶解预处理能更好地保留杜仲橡胶在杜仲植物中的原貌, 制得的杜仲橡胶的重均相对分子质量大(超过 $4.2 \times 10^5$ ), 相对分子质量分布略宽; 与常规提取相比, 超声波提取的提取效率较高。采用生物酶解预处理, 超声波提取(温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ , 时间为 $30\text{ min}$ , 超声波频率为 $40\text{ kHz}$ ), 杜仲橡胶的提取效率较高且能耗适中。

**关键词:** 杜仲橡胶; 提取效率; 超微粉碎; 生物酶解; 超声波

**中图分类号:** TQ332.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

杜仲橡胶主要存在于杜仲树的树叶、树皮和翅果中。与天然橡胶(NR)加工方法不同, 杜仲橡胶在常温下呈固态, 主要采用有机溶剂提取并分离。国内外对杜仲橡胶的提取研究主要集中在两方面: 通过基因手段培育含胶率和产果率高的新品杜仲树, 优化预处理和提取方法以提高杜仲橡胶的提取效率。

杜仲橡胶可替代NR用于橡塑制品领域<sup>[1-4]</sup>, 其提取工作也备受关注。杜仲橡胶的传统提取方法为机械粉碎法<sup>[5-9]</sup>, 首先对杜仲植物进行机械破坏, 使其游离出尽量多的杜仲橡胶丝, 再用有机溶剂溶解, 最后将杜仲橡胶沉降出来。此外, 生物酶解法与机械粉碎法结合<sup>[10-11]</sup>、有机相-水相分离法<sup>[12]</sup>都可以提高杜仲橡胶的提取效率。

本工作研究预处理和提取方法对杜仲橡胶提取效率的影响, 为高效提取杜仲橡胶提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料和试剂

超微粉碎预处理的杜仲树叶, 自制; 生物酶解预处理的杜仲树叶, 贵州大学提供; 石油醚和无水乙醇(分析纯), 莱阳经济技术开发区精细化工厂

产品。

### 1.2 主要仪器

BX51型偏光显微镜, 日本奥林巴斯公司产品; HLC-8320型凝胶渗透色谱(GPC)仪, 东曹(上海)生物科技有限公司产品; DSA50-GL1型超声仪, 福州德科精密工业有限公司产品。

### 1.3 杜仲橡胶的提取

(1) 常规提取。将预处理的杜仲树叶置于油浴中的 $0.033\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 石油醚溶液中, 搅拌一定时间, 将杜仲橡胶溶液过滤并分离。加入石油醚溶液3倍体积量的无水乙醇, 析出杜仲橡胶, 干燥。

(2) 超声波提取。在常规提取容器中配置搅拌桨, 并将该容器置于超声仪中, 向石油醚溶液发出超声波。其他条件与常规提取相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预处理方法

#### 2.1.1 超微粉碎

超微粉碎预处理主要是对杜仲植物进行机械粉碎。杜仲植物经超微粉碎和旋风干燥后成为粉末, 按密度不同可分为微米级粉末和含胶率较高的絮状复合物。本工作以絮状物为研究对象。

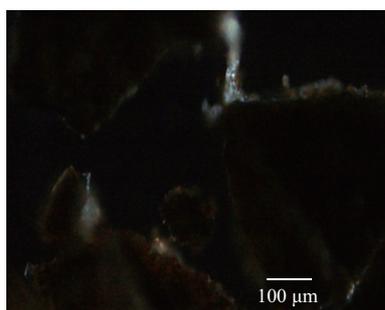
杜仲橡胶在室温下以结晶形式存在, 偏光显微镜照片中的发光区域为杜仲橡胶从杜仲植物中暴露出来的部分。超微粉碎预处理前后杜仲树叶的显微镜照片如图1所示。

从图1(a)可以看出, 超微粉碎预处理前杜仲

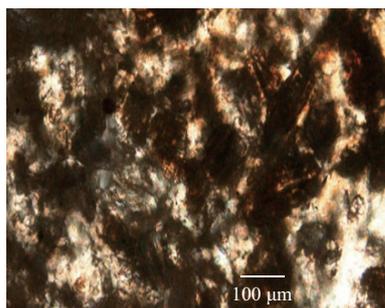
**基金项目:** 国家自然科学基金委员会青年科学基金资助项目(51303092和51573194)。

**作者简介:** 石飞飞(1989—), 女, 山东聊城人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事杜仲橡胶的提取与应用研究。

\*通信联系人



(a) 超微粉碎预处理前



(b) 超微粉碎预处理后

图1 超微粉碎预处理前后杜仲树叶的显微镜照片

树叶的发光区域很少,说明只有很少杜仲橡胶从杜仲树叶组织中暴露出来。

从图1(b)可以看出,超微粉碎预处理后杜仲树叶的发光区域增多,说明大量杜仲橡胶丝暴露在杜仲树叶外层,便于后续溶解提取。

### 2.1.2 生物酶解

生物酶解预处理主要采用复合生物酶对杜仲植物的纤维素细胞壁进行水解,以去除杜仲植物表面角质层,完成杜仲橡胶的物理处理与初步提取。生物酶解预处理后杜仲树叶的显微镜照片如图2所示。

从图2可以看出,生物酶解预处理后的杜仲树叶暴露出大量原生态的杜仲橡胶丝,有利于后续

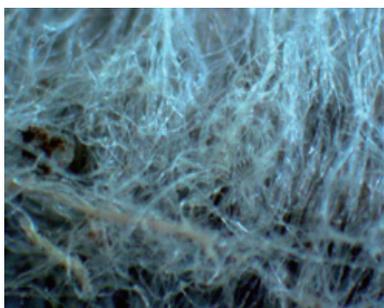


图2 生物酶解预处理后杜仲树叶的显微镜照片

溶解提取。

### 2.1.3 预处理方法对杜仲橡胶相对分子质量及分布的影响

以上两种方法预处理后的杜仲橡胶的GPC曲线和相对分子质量及分布分别如图3和表1所示。

从图3可以看出:与超微粉碎预处理后的杜仲橡胶相比,生物酶解预处理后的杜仲橡胶的保留时间更短, GPC曲线峰面积更大。这说明生物酶解预处理在一定程度上保留了杜仲橡胶在杜仲植物中存在的原貌,杜仲橡胶相对分子质量的破坏程度较小。

从表1可以看出:与超微粉碎预处理后的杜仲橡胶相比,生物酶解预处理后的杜仲橡胶的重均相对分子质量( $\bar{M}_w$ )增大10倍以上(超过 $4.2 \times 10^5$ ),聚合物分散性指数(PDI)略大,相对分子质量分布略宽。

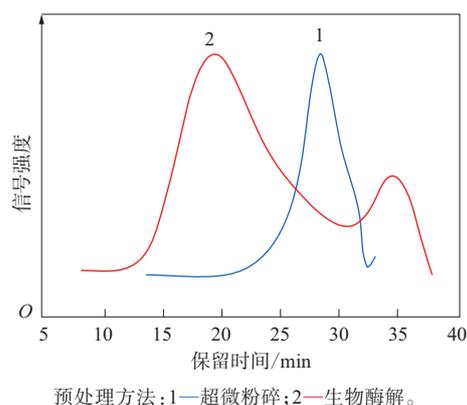


图3 杜仲橡胶的GPC曲线

表1 杜仲橡胶的相对分子质量及分布

预处理方法	$\bar{M}_w$	PDI
超微粉碎	39 170	2.7
生物酶解	423 882	3.0

## 2.2 提取方法和条件对杜仲橡胶提取效率的影响

### 2.2.1 提取方法

对杜仲植物预处理后,再进行杜仲橡胶的提取。提取方法对提取效率的影响如表2所示。

从表2可以看出:与常规提取相比,超声波提取在低温下的提取效率较高,有利于降低能耗;在相同提取时间内,提取效率随着温度升高而提高。

### 2.2.2 提取时间

提取时间对提取效率的影响如表3所示。

表2 提取方法对提取效率的影响 %

温 度/℃	常规提取	超声波提取
40	5.0	8.0
50	8.9	11.0
60	13.1	13.4
70	15.0	15.6

注:提取时间为30 min。

表3 提取时间对提取效率的影响 %

提取方法	提取时间/min			
	10	20	30	40
常规	8.6	10.4	12.0	12.1
超声波	11.8	13.5	15.6	15.8

注:提取温度为50 ℃。

从表3可以看出:与常规提取相比,在相同时间和温度下,超声波提取的提取效率较高;适当延长提取时间可提高提取效率。

### 2.2.3 超声波频率

超声波频率对提取效率的影响如表4所示。

表4 超声波频率对提取效率的影响 %

频 率/kHz	提取温度/℃	
	50	70
0	12.0	12.2
20	13.8	14.1
30	14.3	14.4
40	15.6	16.2
50	15.8	16.4

注:超声提取30 min。

从表4可以看出,增大频率可以提高提取超声波提取的提取效率。超声波在石油醚中产生空化效应和机械作用,一方面可以有效地破碎杜仲植物的细胞壁,使杜仲橡胶分子呈游离状态溶于石油醚溶液中;另一方面可以加速石油醚分子运动,使石油醚和杜仲橡胶快速接触。

## 3 结论

(1)与超微粉碎预处理相比,生物酶解预处理

暴露出更多原生态杜仲橡胶丝,能更好地保留杜仲橡胶在杜仲植物中的原貌, $\overline{M}_w$ 大10倍以上(超过 $4.2 \times 10^5$ ),相对分子质量分布略宽。

(2)与常规提取相比,超声波提取的提取效率较高;升高温度、延长时间和增大超声波频率可以提高超声波提取的提取效率。

(3)采用生物酶解预处理,超声波提取(温度为50 ℃,时间30 min,超声波频率为40 kHz),杜仲橡胶的提取效率较高且能耗适中。

## 参考文献:

- [1] 刘奇,杨凤,方庆红. 杜仲橡胶与合成反式1,4-聚异戊二烯非等温结晶性能对比[J]. 橡胶工业,2017,64(4):207-212.
- [2] 吴结义,李晓晓,吴明生,等. 天然橡胶/反式1,4-聚异戊二烯并用比对轨道隔震垫阻尼层胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(7):417-420.
- [3] 梁宁宇,王颖悟,辛振祥,等. 超微粉碎法提取杜仲橡胶及其结构分析[J]. 橡胶工业,2015,62(1):53-56.
- [4] 钱伯章. 全球首套万吨级反式异戊橡胶装置投产[J]. 橡胶科技,2013,11(11):134-134.
- [5] 严瑞芳,卢绪奎,杨道安,等. 杜仲胶固定接管及制备方法[P]. 中国:CN 1088508,1994-06-29.
- [6] 严瑞芳,薛兆弘,杨道安,等. 杜仲橡胶综合提取方法[P]. 中国:CN 1054985,1991-10-02.
- [7] 陈增波. 由杜仲叶或皮提取杜仲胶的方法[P]. 中国:CN 86100216,1986-09-10.
- [8] 杨振堂,臧埔,赵景辉. 诱导杜仲愈伤组织并从中提取杜仲橡胶的方法[P]. 中国:CN 1252215,2000-05-10.
- [9] 杜红岩,王俊鸿,杜兰英. 杜仲高技术产品产业化的研究与开发[J]. 经济林研究,2001,19(2):18-21.
- [10] 张学俊,周礼红,张国发,等. 杜仲叶和皮中杜仲胶提取的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版),2001,30(6):11-14.
- [11] 张学俊,王庆辉,宋磊,等. 不同温度条件下溶剂循环溶解-析出提取杜仲胶[J]. 天然产物研究与开发,2007,19(6):1062-1066.
- [12] Lin Xia, Yan Wang, Zhengu Ma, et al. The Organic-aqueous Extraction of Natural Eucommia Ulmoides Rubber and Its Properties and Application in Car Radial Tires[J]. Advances in Polymer Technology,2017,36(3):295-300.

收稿日期:2017-05-13

## Study on Extraction Efficiency of Eucommia Ulmoides Gum

SHI Feifei, GAO Han, CHEN Shuai, WANG Yingwu, LIANG Ningning, XIA Lin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The effects of pretreatment and extraction methods on the extraction efficiency of eucommia

ulmoides gum were studied in this paper. The results showed that compared with ultrafine grinding pretreatment, biological enzymolysis pretreatment could retain the original appearance of eucommia ulmoides gum in eucommia ulmoides plants, therefore the obtained eucommia ulmoides gum had larger weight-average relative molecular mass (more than  $4.2 \times 10^5$ ) and the slightly wider relative molecular mass distribution. Compared with the conventional extraction, the extraction efficiency of ultrasonic extraction was higher. By using biological enzymolysis pretreatment and ultrasonic extraction (temperature was  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , time was 30 min, ultrasonic frequency was 40 kHz), the extraction efficiency of eucommia ulmoides gum was higher and energy consumption was moderate.

**Key words:** eucommia ulmoides gum; extraction efficiency; ultrafine grinding; biological enzymolysis; ultrasonic wave