

原材料·配方

杜仲籽壳过氧化氢预处理对杜仲橡胶提取率的影响

许振川¹, 方庆红^{1,2*}, 杨 凤^{1,2}, 康海澜^{1,2}, 刘桂萍²

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:以粉碎的杜仲籽壳为原料,通过单因子试验和正交试验研究杜仲籽壳过氧化氢(H_2O_2)预处理对杜仲橡胶(EUG)提取率的影响。结果表明:杜仲籽壳最佳 H_2O_2 预处理条件为 H_2O_2 质量分数 0.02, pH值 7, 浸泡温度 80 ℃, 浸泡时间 2 h, 料液比[杜仲籽壳质量(g)与溶剂(乙醇)体积(mL)比] 1:14,在此条件下EUG提取率为29.79%,比杜仲籽壳未预处理提高17.43%;杜仲籽壳 H_2O_2 预处理对EUG分子链结构和化学组成无影响;杜仲籽壳 H_2O_2 预处理得到的EUG纯净、无其他大分子杂质,中性条件下的相对分子质量较大。

关键词:杜仲橡胶;杜仲籽壳;过氧化氢;预处理;提取率

中图分类号:TQ332.2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)07-0508-08

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.07.0508



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

杜仲树是我国特有的单种属植物,属国家二类珍稀保护植物。杜仲树在我国种植面积占世界种植面积的99%以上,其适应性强,耐严寒、耐高温,对土壤要求不高,全国范围均可种植^[1]。杜仲橡胶(EUG)是产自杜仲树的一种天然高分子材料,与天然橡胶(NR)互为同分异构体,化学组成为反式-1,4-聚异戊二烯。由于其对称、有序的链结构,EUG易结晶,常温下无弹性,是一种塑性材料,具有橡塑二重性^[2],可用于阻尼材料、医疗器械、体育用品等领域^[3],应用前景广阔。

EUG主要分布在杜仲树的根、茎、叶、皮、果实中,而杜仲籽壳中含胶量最为丰富^[4-5]。卢敏等^[6]研究了杜仲含胶细胞超微结构,发现杜仲含胶细胞是一种细长、两端膨大、细胞腔内贮满橡胶颗粒的

丝状单细胞,不能像NR那样通过割胶收集而需要通过多步提取工艺获取。存在于杜仲细胞壁中的木质素、半纤维素、纤维素及细胞间的果胶质等成分,在EUG提取时不易溶解,对EUG的浸出有阻碍作用,降低了EUG胶丝的溶出。因此破坏杜仲细胞壁,使胶丝从细胞中溶出是提取EUG的关键。

植物纤维素和木质素可以在碱的催化下快速水解^[7],碱溶液可用于纤维素、木质素以及分子间酯键的脱酯化^[8]。欧阳辉等^[9]将不同质量分数的氢氧化钠(NaOH)溶液在不同温度下对杜仲籽壳粉末进行预处理(浸泡)得到粗提物,然后将粗提物在索氏提取器中加入石油醚进行回流提取,从而得出EUG提取率最大的预处理条件,即在90 ℃和质量分数为0.1的NaOH溶液中将杜仲籽壳浸泡3

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0306902);国家自然科学基金资助项目(51573098,51703133)

作者简介:许振川(1993—),男,黑龙江哈尔滨人,沈阳化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶提取与加工方面的研究。

*通信联系人(fqh80@126.com)

引用本文:许振川,方庆红,杨凤,等.杜仲籽壳过氧化氢预处理对杜仲橡胶提取率的影响[J].橡胶工业,2021,68(7):508-515.

Citation: XU Zhenchuan, FANG Qinghong, YANG Feng, et al. Effect of hydrogen peroxide pretreatment of eucommia seed shell on extraction rate of EUG[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(7): 508-515.

h,其纤维素和木质素等非胶组分物质的分解效果最好。游东宏等^[10]在欧阳辉等研究的基础上,将石油醚回流提取的提取液在0℃下冷冻1 h以析出EUG,杜仲籽壳中EUG的提取率为19.9%。上述碱浸法胶丝流失多,成本高,产率低,且NaOH溶液使用过多,污染环境。

硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、乙酸等预处理也可破坏杜仲细胞壁,使纤维素和木质素有效分离^[11],从而使胶丝暴露。周鹏等^[12]借鉴有机溶剂制浆法,以乙酸(体积分数为0.8)作溶剂,在料液比[杜仲物质质量(g)与溶剂体积(mL)比]为1:13.5以及盐酸(体积分数为0.003 5)催化下,于100℃预处理杜仲籽壳3 h,EUG提取率为15.2%。该预处理方法提取率较低且废液难处理。

微生物发酵法是利用纤维素酶或分解菌去除杜仲细胞壁中的纤维素,刘贵华等^[5]得出酶解最佳条件为:温度 50℃,pH值 3.8,纤维素酶 0.3 g,料液比 1:15(其中原料杜仲树叶为10 g),酶解两次,每次酶解时间均为3 h。与非酶解EUG相比,酶解EUG提取率提高了1.3倍。张学俊等^[13]发现,在温度为50℃和pH值为4的条件下,加入纤维素酶可以充分水解杜仲细胞壁中的纤维素,提高EUG溶出的通透性,使EUG提取率提高0.5,且获得的长丝EUG强度高、韧性好。杜仲物质的微生物发酵法避免了酸碱溶液的使用,具有明显的环保优势;但受微生物自身活性的影响,其限制因素较多^[14],提取时间相对较长。

在工业造纸中过氧化氢(H₂O₂)广泛用于脱除木质素和纤维素^[15],黄小雷等^[16]以H₂O₂为氧化剂氧化纤维素,探讨了pH值、氧化反应时间和H₂O₂质量分数对纤维素氧化程度和降解程度的影响。赖玉荣等^[17]发现,H₂O₂可以与木质素发生反应而使其侧链碎解。宋建新等^[18]研究表明,氧脱木质素过程中加入一定量H₂O₂可以提高脱除木质素的效率。本工作借鉴H₂O₂在制浆造纸中应用,采用H₂O₂对杜仲籽壳进行预处理,以探索一种高效、快速提取EUG的方法,希望为促进EUG的产业化进程提供理论基础。

1 实验

1.1 主要原料和试剂

原料:粉碎的杜仲籽壳,湘西老爹生物有限公司产品。

试剂:H₂O₂、乙醇、石油醚(沸程为60~90℃)、NaOH溶液、四氢呋喃、盐酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂产品。

1.2 EUG提取及H₂O₂预处理试验设计

1.2.1 EUG提取

准确称取5 g杜仲籽壳或经H₂O₂预处理的杜仲籽壳放入圆底烧瓶中,再加入溶剂石油醚(料液比为1:50),85℃回流提取2 h,用纱网趁热过滤,收集提取液并放入冰箱中冷冻2 h,待EUG以沉淀形式析出时进行离心,上清液用于对料渣进行二次回流提取,条件与第1次相同。最后将离心所得EUG进行干燥至恒质量,密封保存。根据公式(1)计算提取率。

$$A = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:A为EUG提取率,%;M₁为提取EUG质量,g;M₀为所用杜仲籽壳质量,g。

1.2.2 单因子试验

以H₂O₂质量分数、pH值、浸泡温度、浸泡时间和料液比(溶剂为乙醇)作为影响因子,以EUG提取率为考察指标,设置不同的梯度进行单因子试验,从而确定正交试验各因子取值范围。

1.2.3 正交试验

在单因子试验的基础上进一步研究每个因子的交互影响。将H₂O₂质量分数、pH值、浸泡温度、浸泡时间和料液比作为影响因子,以EUG提取率为考察指标,设计5因子4水平L16(4⁵)进行正交试验。

1.3 测试分析

1.3.1 红外光谱分析

将EUG用氯仿溶解,并将溶液均匀涂抹在溴化钾片上,在室温下使用美国Thermo Fisher公司生产的Nicoletis 10型红外光谱分析仪测试EUG红外光谱。

1.3.2 核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 分析

将EUG用氘代氯仿溶解,四甲基硅烷为内标,在室温和频率为500 MHz下使用美国Varian公司生产的UNITY 300型核磁共振仪测试EUG ^1H -NMR谱。

1.3.3 相对分子质量

将EUG用四氢呋喃溶解,在室温下使用美国普立泰科有限公司生产的PL-GPC 50型高效液相色谱仪测试EUG相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 单因子试验

H_2O_2 质量分数对EUG提取率的影响如图1所示(pH值为7,浸泡温度为80 $^{\circ}\text{C}$,浸泡时间为2 h,料液比为1:10)。

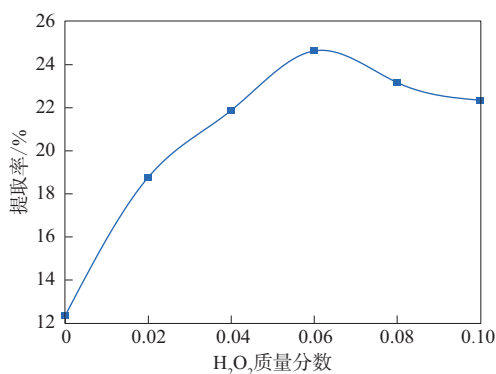


图1 H_2O_2 质量分数对EUG提取率的影响

Fig. 1 Influence of H_2O_2 mass fractions on extraction rates of EUG

从图1可以看出:随着 H_2O_2 质量分数的增大,EUG提取率先增大后减小;在 H_2O_2 质量分数为0.06时,EUG提取率高达24.6%,而继续增大 H_2O_2 质量分数后EUG提取率减小,这可能是因为 H_2O_2 质量分数过大造成EUG环氧化,导致EUG分子链结构遭到破坏。因此,正交试验中 H_2O_2 质量分数的设计水平取0.02,0.04,0.06和0.08。

pH值对EUG提取率的影响如图2所示(浸泡温度为80 $^{\circ}\text{C}$,浸泡时间为2 h,料液比为1:10, H_2O_2 质量分数为0.06)。

从图2可以看出:随着pH值的增大,EUG提取率先增大后减小;在pH值为7时,即体系为中性时

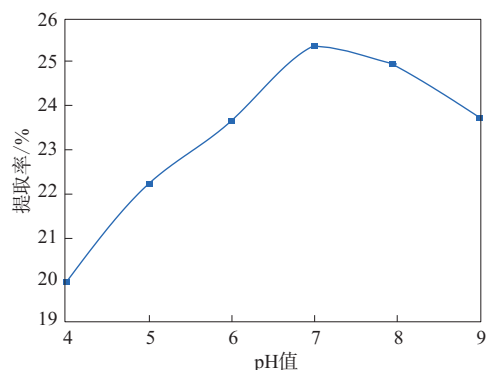


图2 pH值对EUG提取率的影响

Fig. 2 Influence of pH values on extraction rates of EUG

EUG提取率最大,为25.35%。酸性条件或碱性条件下均会使EUG提取率减小。因此,正交试验中pH值设计水平取5,6,7和8。

浸泡温度对EUG提取率的影响如图3所示(pH值为7,浸泡时间为2 h,料液比为1:10, H_2O_2 质量分数为0.06)。

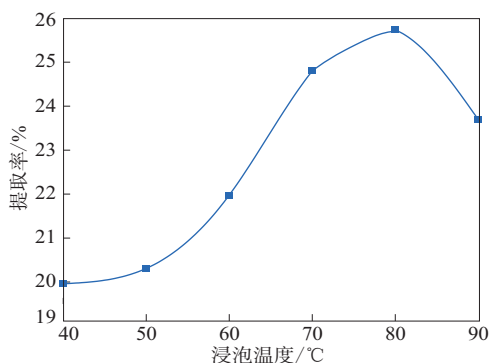


图3 浸泡温度对EUG提取率的影响

Fig. 3 Influence of soaking temperatures on extraction rates of EUG

从图3可以看出:浸泡温度在40~60 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,EUG提取率缓慢增大;浸泡温度在60~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,EUG提取率迅速增大并达到峰值,提取率最大为25.83%;继续升高温度,EUG提取率缓慢减小。因此,正交试验中浸泡温度设计水平取50,60,70和80 $^{\circ}\text{C}$ 。

浸泡时间对EUG提取率的影响如图4所示(pH值为7,浸泡温度为80 $^{\circ}\text{C}$,料液比为1:10, H_2O_2 质量分数为0.06)。

从图4可以看出:随着浸泡时间延长,EUG提

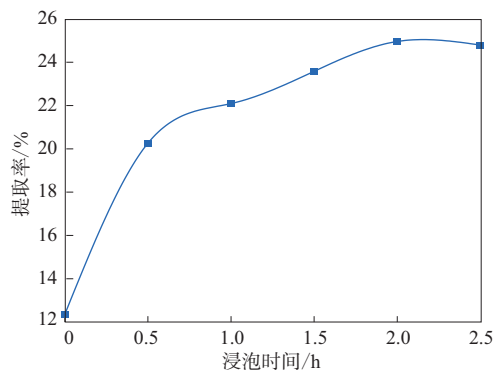


图4 浸泡时间对EUG提取率的影响
Fig. 4 Influence of soaking time on extraction rates of EUG

取率先增大后减小;当浸泡时间为2 h时,EUG提取率达到最大,为24. 9%,说明浸泡2 h时预处理已进行完全。因此,正交试验中浸泡时间设计水平取0. 5,1,1. 5和2 h。

料液比对EUG提取率的影响如图5所示(pH值为7,浸泡温度为80 ℃,浸泡时间为2 h,H₂O₂质量分数为0. 06)。

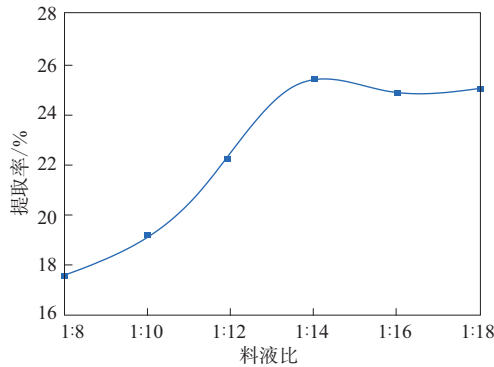


图5 料液比对EUG提取率的影响
Fig. 5 Influence of material-to-liquid ratios on extraction rates of EUG

从图5可以看出:当料液比为1:14时,EUG提取率最大,为25. 96%;当料液比在1:8~1:14之间时,EUG提取率逐渐增大;当料液比在1:14~1:18区间时,EUG提取率趋于平缓,说明预处理已进行完全。从节约原则考虑,正交试验中料液比设计水平取1:8,1:10,1:12和1:14。

2.2 正交试验

正交试验因子与水平见表1。正交试验结果

表1 正交试验因子与水平					
Tab.1 Factors and levels of orthogonal test					
水平	因子				
	A	B	C	D	E
1	0. 02	5	50	0. 5	1: 8
2	0. 04	6	60	1	1: 10
3	0. 06	7	70	1. 5	1: 12
4	0. 08	8	80	2	1: 14

注:A,B,C,D,E分别为H₂O₂质量分数、pH值、浸泡温度(℃)、浸泡时间(h)和料液比(g/mL)。

见表2。

从表2可以看出:5个试验因子对EUG提取率影响由大到小的顺序为pH值、料液比、浸泡温度、H₂O₂质量分数和浸泡时间;最佳预处理条件为H₂O₂质量分数 0. 02,pH值 7,浸泡温度 80 ℃,浸泡时间 2 h,料液比 1:14。按照杜仲籽壳最佳H₂O₂预处理条件进行验证性试验,设置3组平行试验,测得平均EUG提取率为29. 79%,较杜仲籽壳未预处理时提高了17. 43%。经H₂O₂预处理后EUG提取率增大,这是由于H₂O₂与杜仲细胞壁中木质素反应,使木质素快速水解,从而破坏细胞壁,有利于石油醚的进入以及EUG胶丝的溶出。H₂O₂与木质素侧链上羰基和碳-碳双键反应(分别见图6和7),使其氧化,改变木质素结构或将侧链碎解。图8示出了H₂O₂与木质素结构单元苯环的反应。木质素结构单元苯环是无色的,但在蒸煮过程中形成各种醌式结构(有色结构)并生成有色气体,而醌式结构发生反应后变成无色的其他结构,导致苯环氧化开裂,最后形成一系列二元羧酸和芳香酸^[17]。

2.3 H₂O₂预处理对EUG分子结构的影响

由正交试验结果可知,EUG提取率受H₂O₂预处理pH值影响较大,因此本试验研究H₂O₂预处理pH值对EUG分子结构的影响。不同pH值H₂O₂预处理和未预处理提取的EUG红外光谱如图9所示。

图9中,在2 965和2 917 cm⁻¹处为甲基的吸收峰,在2 849 cm⁻¹处为亚甲基的吸收峰,在1 735 cm⁻¹处为羰基的吸收峰,在1 662 cm⁻¹处为碳-碳双键的吸收峰,在1 000~1 500 cm⁻¹的范围内有碳氢键、碳-碳单键以及甲基和亚甲基的振动及振动耦

表2 正交试验结果
Tab. 2 Orthogonal test results

试验编号	因子					EUG提取率/%
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	20.30
2	1	2	2	2	2	19.40
3	1	3	3	3	3	24.20
4	1	4	4	4	4	23.73
5	2	1	2	3	4	21.13
6	2	2	1	4	3	13.47
7	2	3	4	1	2	22.27
8	2	4	3	2	1	13.00
9	3	1	3	4	2	21.00
10	3	2	1	3	1	13.27
11	3	3	4	2	4	26.33
12	3	4	2	1	3	13.20
13	4	1	4	2	3	14.00
14	4	2	3	1	4	21.40
15	4	3	2	4	1	23.60
16	4	4	1	3	2	12.87
K_1	87.63	76.43	59.91	77.17	70.17	
K_2	69.87	67.54	77.33	72.73	75.54	
K_3	73.80	96.40	79.60	71.47	64.87	
K_4	71.87	62.80	86.33	81.80	92.59	
R	4.44	8.40	6.60	2.58	6.93	

注： K_1 、 K_2 、 K_3 和 K_4 为每个因子各水平下试验指标值之和；R为极差。

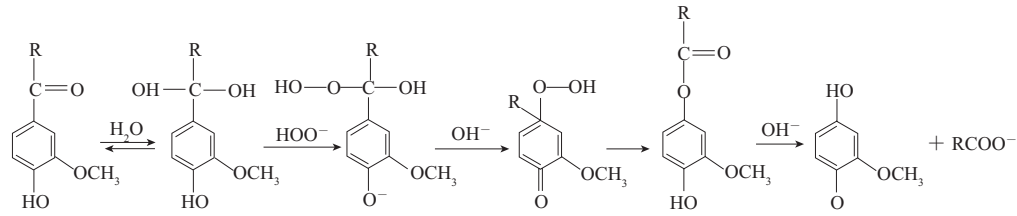


图6 H_2O_2 与木质素侧链羰基的反应

Fig. 6 Reactions of H_2O_2 with side chain carbonyl group of lignin

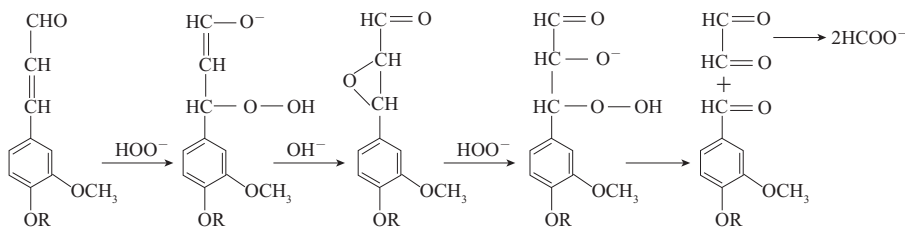
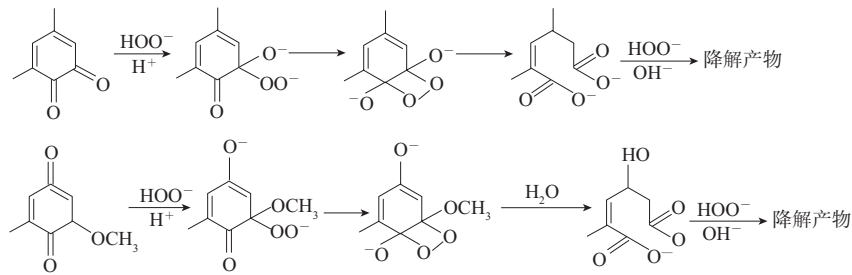
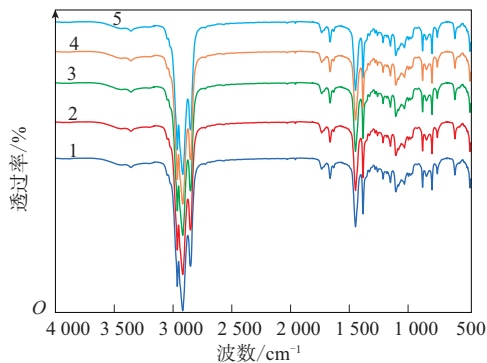


图7 H_2O_2 与木质素侧链碳-碳双键的反应

Fig. 7 Reactions of H_2O_2 with side chain carbon-carbon double bond of lignin

合吸收峰^[19]，在875, 795和597 cm^{-1} 处的吸收峰与链段微观规整有序性相关。本试验提取的EUG红外光谱与文献[20]中的基本相同，为反式-1,4-聚

异戊二烯。 H_2O_2 预处理提取的EUG红外光谱中，在1 662 cm^{-1} 处的碳-碳双键吸收峰强度未减弱，在875, 795和597 cm^{-1} 处的吸收峰强度也未减弱，且

图8 H_2O_2 与木质素结构单元苯环的反应Fig. 8 Reactions of H_2O_2 with benzene ring of lignin structural unit1—直接提取的EUG; H_2O_2 预处理pH值: 2—5; 3—6; 4—7; 5—8。图9 不同pH值 H_2O_2 预处理和未预处理提取的EUG红外光谱Fig. 9 Infrared spectra of EUG with H_2O_2 pretreatment at different pH values and without pretreatment

无新吸收峰出现,上述结果说明杜仲籽壳经 H_2O_2 预处理后EUG未被环氧化,分子链的结构未改变。

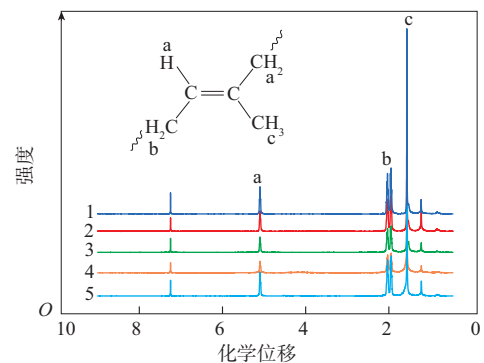
不同pH值 H_2O_2 预处理和未预处理提取的EUG ^1H -NMR谱如图10所示。

从图10可以看出,在化学位移为1.60, 1.97和2.06处为反式-1,4-结构上与双键相邻的甲基和亚甲基上的质子特征峰,在化学位移为5.11处为反式-1,4-结构双键上的不饱和质子特征峰^[21]。通过对比可知, H_2O_2 预处理与未经预处理提取的EUG ^1H -NMR谱基本相同,且无新的吸收峰出现,这进一步说明杜仲籽壳经 H_2O_2 预处理对EUG分子链结构和化学组成无影响。

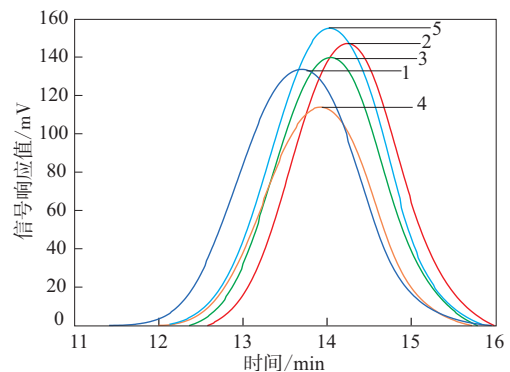
2.4 H_2O_2 预处理对EUG相对分子质量的影响

图11为不同pH值 H_2O_2 预处理和未预处理提取的EUG相对分子质量分布曲线。

从图11可以看出,几种EUG的相对分子质量呈单峰分布,说明所提取的EUG纯净、无其他大分



注同图9。

图10 不同pH值 H_2O_2 预处理和未预处理提取的EUG ^1H -NMR谱Fig. 10 ^1H -NMR spectra of EUG with H_2O_2 pretreatment at different pH values and without pretreatment1—直接提取的EUG; H_2O_2 预处理pH值: 2—5; 3—6; 4—7; 5—8。图11 不同pH值 H_2O_2 预处理和未预处理提取的EUG相对分子质量分布曲线Fig. 11 Relative molecular mass distribution curves of EUG with H_2O_2 pretreatment at different pH values and without pretreatment

子杂质。表3为不同pH值 H_2O_2 预处理和未预处理提取的EUG相对分子质量。

表3 不同pH值H₂O₂预处理和未预处理提取的EUG
相对分子质量

Tab.3 Relative molecular masses of EUG with H₂O₂
pretreatment at different pH values and
without pretreatment

预处理方式	数均相对分子 质量×10 ⁻⁵	重均相对分子 质量×10 ⁻⁵	相对分子质量 分布指数
未预处理	1.07	2.29	2.14
H ₂ O ₂ 预处理 pH值			
5	0.54	0.99	1.83
6	0.71	1.31	1.85
7	0.86	1.59	1.85
8	0.72	1.41	1.96

从表3可以看出,未预处理提取的EUG数均相对分子质量为 1.07×10^5 ,H₂O₂预处理提取的EUG数均相对分子质量为 $(0.54 \sim 0.86) \times 10^5$,较未预处理提取的EUG有所减小,这可能是因为H₂O₂与EUG分子链上的碳-碳双键或邻亚甲基反应,使其氧化降解,进而使相对分子质量减小。与酸碱预处理相比,中性预处理提取的EUG数均相对分子质量和重均相对分子质量较大。

3 结论

(1) 杜仲籽壳H₂O₂预处理可破除杜仲细胞壁,使EUG胶丝溶出。

(2) 杜仲籽壳最佳H₂O₂预处理条件为:H₂O₂质量分数 0.02,pH值 7,浸泡温度 80℃,浸泡时间 2 h,料液比 1:14。在此条件下EUG提取率为29.79%,比未预处理时提高17.43%。该预处理方法高效、简便、快捷。

(3) 杜仲籽壳H₂O₂预处理对EUG分子链结构和化学组成无影响。杜仲籽壳H₂O₂预处理得到的EUG纯净、无其他大分子杂质,且中性条件下的相对分子质量较大。

参考文献:

- [1] 张康健,王蓝,马柏林,等. 中国杜仲次生代谢物[M]. 北京:北京科学出版社,2002.
ZHANG K J, WANG L, MA B L, et al. Secondary metabolites of eucommia ulmoides in China[M]. Beijing: Beijing Science Press, 2002.
- [2] 冯志博,张继川,张天鑫,等. 杜仲橡胶的研究现状与发展前景[J]. 橡胶工业,2017,64(10):630-635.
FENG Z B, ZHANG J C, ZHANG T X, et al. Research status and

development prospect of eucommia ulmoides gum[J]. China Rubber Industry,2017,64(10):630-635.

- [3] 郭雨竹,石欣彤,张精兵,等. 国内杜仲胶研发情况研究综述[J]. 科学技术创新,2019,16(15):189-190.
GUO Y Z, SHI X T, ZHANG J B, et al. Summarization of domestic research and development of gutta percha[J]. Scientific and Technological Innovation,2019,16(15):189-190.
- [4] 石飞飞,高晗,陈帅,等. 杜仲橡胶的提取效率研究[J]. 橡胶工业,2018,65(40):394-397.
SHI F F, GAO H, CHEN S, et al. Study on extraction efficiency of eucommia ulmoides gum[J]. China Rubber Industry,2018,65(40):394-397.
- [5] 刘贵华,张永康,肖美凤,等. 纤维素酶解预处理法提取杜仲胶的工艺研究[J]. 林产化学与工业,2010,30(2):77-82.
LIU G H, ZHANG Y K, XIAO M F, et al. Study on extracting eucommia ulmoides oliv. gum by cellulase pretreatment[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2010,30(2):77-82.
- [6] 卢敏,胡正海,田兰馨. 杜仲茎韧皮部超微结构的初步研究[J]. 浙江林学院学报,1990,22(4):24-29.
LU M, HU Z H, TIAN L X. Preliminary studies on the ultrastructure of the phloem in the stem of eucommia ulmoides oliv[J]. Journal of Zhejiang Forestry College,1990,22(4):24-29.
- [7] YUE Y Y, HAN J, HAN G, et al. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation[J]. Carbohydrate Polymers,2015,133(65):438-447.
- [8] SUN S, SUN S, CAO X, et al. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials[J]. Bioresource Technology,2016,22(19):49-58.
- [9] 欧阳辉,余佳,李继华,等. 从杜仲翅果中提取杜仲胶的工艺研究[J]. 西北林学院学报,2009,24(4):165-167.
OUYANG H, YU J, LI J H, et al. Extraction of rubber from the seed shells of eucommia ulmoides[J]. Journal of Northwest Forestry University,2009,24(4):165-167.
- [10] 游东宏,吴媛媛. 杜仲翅果壳中杜仲胶的提取工艺探讨[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版),2014,26(3):55-58.
YOU D H, WU Y Y. Discussion on the extraction process of eucommia ulmoides from the husk of eucommia ulmoides[J]. Journal of Ningde Normal University (Natural Science Edition), 2014,26(3):55-58.
- [11] SINGH J, SUHAG M, DHAKA A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review[J]. Carbohydrate Polymers,2015,64(117):624-631.
- [12] 周鹏,彭志远. 乙酸预处理杜仲果壳提取杜仲胶[J]. 生物加工过程,2018,23(16):65-68.
ZHOU P, PENG Z Y. Extraction of Eucommia ulmoides gum from Eucommia ulmoides fruit shell pretreated by acetic acid[J]. Chinese

- Journal of Bioprocess Engineering, 2018, 23 (16) : 65–68.
- [13] 张学俊, 宫本红, 王庆辉, 等. 酶水解杜仲纤维素细胞壁及长丝杜仲胶的提取[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 49 (1) : 115–121.
- ZHANG X J, GONG B H, WANG Q H, et al. Hydrolysis of plant cell wall of eucommia ulmoides by cellulase and extraction of long silk gum[J]. Natural Product Research and Development, 2009, 49 (1) : 115–121.
- [14] 马娟, 林永慧, 刘彪, 等. 我国杜仲胶的发展现状与展望[J]. 安徽农业科学, 2012, 17 (40) : 202–204.
- MA J, LIN Y H, LIU B, et al. The development status and prospect of eucommia ulmoides gum in China[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 17 (40) : 202–204.
- [15] 沈葵忠, 房桂干, 储富祥. 过氧化氢在制浆造纸工业上的应用[J]. 造纸化学品, 2005, 17 (3) : 19–23.
- SHEN K Z, FANG G Q, CHU F X. Application of hydrogen peroxide in the pulp and paper industry[J]. Paper Chemicals, 2005, 17 (3) : 19–23.
- [16] 黄小雷, 刘文, 刘群华, 等. 过氧化氢氧化纤维素的研究[J]. 中国造纸, 2015, 34 (11) : 18–21.
- HUANG X L, LIU W, LIU Q H, et al. Study on oxidation of cellulose by hydrogen peroxide[J]. China Pulp & Paper, 2015, 34 (11) : 18–21.
- [17] 赖玉荣, 张曾, 黄干强. 木素在过氧化氢漂白条件下的反应[J]. 中国造纸学报, 2005 (2) : 203–206.
- LAI Y R, ZHANG Z, HUANG G Q. The reactions of lignin with hydrogen peroxide[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2005 (2) : 203–206.
- [18] 宋建新, 徐林, 赵永建, 等. 双氧水强化两段氧脱木素的应用[J]. 造纸化学品, 2010, 22 (11) : 42–44.
- SONG J X, XU L, ZHAO Y J, et al. Hydrogen peroxide enhanced two-stage oxygen delignification[J]. Paper Chemicals, 2010, 22 (11) : 42–44.
- [19] 曹莲亿. 进口医用甲板组成分析[J]. 特种橡胶制品, 1987, 8 (4) : 20–22.
- CAO L Y. Analysis of the composition of imported medical decks[J]. Special Purpose Rubber Products, 1987, 8 (4) : 20–22.
- [20] GAVISH M, CORRIGAN J. FTIR investigations of crystallinity and surface reaction for trans 1, 4-polyisoprene lamellar structures crystallized from solution[J]. Macromolecules, 1988, 21 (7) : 2079–2083.
- [21] YANG F, LIU Q, LI X Y, et al. Epoxidation of eucommia ulmoides gum by emulsion process and the performance of its vulcanizates[J]. Polymer Bull, 2017, 74 (52) : 3657–3672.

收稿日期: 2021-01-16

Effect of Hydrogen Peroxide Pretreatment of Eucommia Seed Shell on Extraction Rate of EUG

XU Zhenchuan¹, FANG Qinghong^{1,2}, YANG Feng^{1,2}, KANG Hailan^{1,2}, LIU Guiping²

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Key Laboratory for Rubber Elastomer of Liaoning Province, Shenyang 110142, China)

Abstract: Using crushed eucommia seed shell as raw materials, the effect of hydrogen peroxide (H_2O_2) pretreatment of eucommia seed shell on the extraction rate of eucommia ulmoides gum (EUG) was studied through single factor experiment and orthogonal experiment. The results showed that, the best H_2O_2 pretreatment conditions of eucommia seed shell were as follows: H_2O_2 mass fraction 0.02, pH value 7, soaking temperature $80\text{ }^\circ\text{C}$, soaking time 2 h, material-to-liquid ratio [mass of eucommia seed shell (g) to volume of solvent ethanol (mL)] 1 : 14. Under these conditions, the extraction rate of EUG reached 29.79%, which was 17.43% higher than that without pretreatment of eucommia seed shell. Moreover, H_2O_2 pretreatment of eucommia seed shell had no effect on the molecular chain structure and chemical composition of EUG. The EUG obtained by H_2O_2 pretreatment of eucommia seed shell was pure and free of other macromolecular impurities, and had a relatively large molecular weight under neutral conditions.

Key words: EUG; eucommia seed shell; hydrogen peroxide; pretreatment; extraction rate