

牡丹果荚纤维素的分离工艺优化及结构性能表征^{*}

张磊, 龚桥, 彭艳, 乐涛
(重庆师范大学 生命科学学院, 重庆 401331)

摘要:【目的】研究油用牡丹(*Paonia suffruticosa*)果荚纤维素的分离工艺及结构性能。【方法】在单因素试验基础上,通过响应面法对油用牡丹果荚纤维素分离工艺进行优化,并运用扫描电镜、傅里叶红外光谱、X射线衍射等方法对分离得到的纤维素进行结构性能表征。【结果】油用牡丹果荚纤维素分离的最佳条件如下:NaOH 质量分数为 6.50%,H₂O₂ 体积分数为 0.90%,提取时间为 1.60 h。分离所得的纤维素呈束状,直径大约为 12 μm,结晶度为 58.85%,晶体类型呈纤维素 I 型结构。【结论】研究结果说明油用牡丹果荚是纤维素的良好来源,并为这一资源的开发应用奠定了理论基础。

关键词:油用牡丹果荚;纤维素;响应面;提取工艺;结构表征

中图分类号:TS229

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2022)02-0120-08

牡丹(*Paonia suffruticosa*)是中国特有的植物,以花朵美丽而闻名,被誉为“花中之王”。牡丹的花、果实、根、叶等均具有食用和药用价值。据报道,牡丹的花和种皮中含有丰富的黄酮类化合物,具有抗氧化、抗炎、抗菌、抗肿瘤、抗癌等生理和药理活性,在医药行业被广泛应用^[1-2]。牡丹花挥发油已被广泛用于化妆品、食品和药品生产^[3]。牡丹籽含油量高达 24.12%~37.83%,且含有较多的不饱和脂肪酸,被认为是一种很好的食用油来源^[4-5]。2011 年,中华人民共和国卫生部批准牡丹籽油为新资源食品^[6]。牡丹果荚是指在取出油用牡丹种子之后残留的荚,每收集 100 kg 牡丹种子会产生 50~60 kg 的牡丹果荚,而中国每年油用牡丹果荚总产量高达 50 000 t 以上^[7]。目前牡丹果荚被作为废弃物堆积和焚烧,这一处理方式不利于环境保护。因此,学者们开始关注牡丹果荚的开发利用。例如,Zhang 等人^[8]从牡丹果荚中提取的多糖化合物具有中等抗氧化活性;罗茜^[9]以牡丹果荚为原料制备的碳量子点可用于水环境中铁离子的检测。另外,油用牡丹果荚中的纤维素含量丰富,是纤维素的潜在原料来源。

纤维素(C₆H₁₀O₅)_n是由β-1,4-糖苷键连接的无水-D-葡萄糖单元组成的线性同型多糖,广泛地存在于植物细胞壁中,是从生物质中所能提取到的最丰富的有机化合物。纤维素是一种白色纤维状结构的物质,无毒无气味,密度约为 1.5 g·cm⁻³,可广泛应用于食品、药品、建筑、化妆品等行业^[10]。油用牡丹废弃物如梗、果荚和种皮在含有大量纤维素的同时,也富含木质素和半纤维素,而且纤维素被木质素和半纤维素层层包裹组装成木质纤维。因此,要想发挥牡丹纤维素的加工性能,必须将它从半纤维素和木质素中剥离出来,这也是目前提取纤维素的总体思路。其中,如何在破坏纤维素结构的基础上提高纤维素的提取率和简化提取工艺是目前亟待解决的重点问题。另外,关于牡丹果荚纤维素的分离及它的化学性质的相关研究还未见报道。因此,研究牡丹果荚纤维素的提取和结构对油用牡丹副产物的深层开发和应用具有非常重要的意义。

本研究根据油用牡丹果荚的成分特性对典型的碱液提取纤维素法进行了改进,并对所提取的油用牡丹果荚纤维素进行了结构表征。旨在确定适合油用牡丹果荚纤维素的提取条件,并为纤维素资源的开发和油用牡丹果荚纤维素在医用敷料、包装材料、水凝胶、能源等方面更好地得到应用提供理论依据和参考资料。

1 材料与方法

1.1 材料和主要试剂

油用牡丹废弃物(梗、果荚和种皮)均取自重庆师范大学牡丹园;所用主要化学试剂如 NaOH、H₂O₂ 等均为

* 收稿日期:2021-08-17 修回日期:2021-09-28 网络出版时间:2022-03-30 10:28

资助项目:国家自然科学基金(No. 31671939);重庆市教育委员会科学技术研究项目(No. KJQN201900504)

第一作者简介:张磊,女,副教授,博士,研究方向为食品化学与检测,E-mail:leizhang0215@126.com;通信作者:乐涛,男,教授,博士,E-mail:hnxyt@163.com

网络出版地址:https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20220329.1557.011.html

国产分析纯。

1.2 油用牡丹废弃物成分测定及纤维素分离工艺优化

1.2.1 成分测定 参考国家标准^[11-16]来测定油用牡丹废弃物的主要成分。

1.2.2 油用牡丹果荚纤维素分离工艺优化 1) 纤维素分离流程及纤维素含量测定。将原料经清洗烘干后粉碎过 80 目筛。称取一定量的油用牡丹果荚粉,加入一定质量分数的 NaOH 溶液浸泡,并在一定温度下反应 1.5 h,反应结束后洗涤沉淀,使之酸碱度变为中性后干燥。然后,在上述干燥后的沉淀物中分别加入一定体积分数的 H₂O₂ 溶液,在一定反应时间后洗涤,干燥后可得到含有较多油用牡丹果荚纤维素的样品。在参考 van Soest 等人^[17]方法预处理经分离工艺得到的纤维素样品后,用美国 ANKOM 公司生产的 ANKOM-2000 型纤维素分析仪测定其中纤维素含量(以样品中纤维素的质量分数计)。

2) 单因素试验。在单因素试验中,在保证其他因素不变的情况下,通过改变一个因素来考察该因素对试验结果的影响。本研究中,将 NaOH 的质量分数设为 2%,4%,6%,8%和 10%;将 NaOH 反应温度设为 40,50,60,70 和 80 °C;将 H₂O₂ 体积分数设为 0.3%,0.5%,0.7%,0.9%和 1.1%;将 H₂O₂ 处理时间设为 0.5,1.0,1.5,2.0 和 2.5 h;从而分别考察这几个因素对样品中纤维素含量的影响。

3) 响应面试验设计。在单因素的试验结果基础上,采用 Design-Expert 中 Box-behnken 设计模式来进行试验设计。以 NaOH 质量浓度、H₂O₂ 体积分数和 H₂O₂ 处理时间为自变量,以纤维素样品中纤维素含量为响应值,对牡丹果荚纤维素的分离工艺条件进行优化。试验自变量因素编码及水平见表 1。

1.3 牡丹果荚纤维素的结构表征

1.3.1 扫描电子显微镜观察 采用日本日立公司生产的 SU3500 型扫描电子显微镜观察样品在 10 kV 电压并抽真空环境下的微观形貌。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析 采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪扫描 500~4 000 cm⁻¹ 范围,空间分辨率小于 10 μm。

1.3.3 X 射线衍射分析 采用日本岛津公司生产的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪分析纤维素内部的晶体结构。试验

条件为:Cu 靶,Ka 射线,管压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围为 10°~40°,扫描速率为 2° min⁻¹,采样间距为 0.04°。结晶度计算公式为: $C = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\%$,其中: I_{002} 是最大 X 射线衍射峰的强度, I_{am} 是衍射角(2θ)为 18°时无定形区 X 射线衍射峰的强度。

1.4 统计方法

采用 Origin 9.0 软件对数据进行统计处理及作图,所有数据结果以“平均值±标准误”表示,不同处理组间的差异比较采用单因素方差分析,当 $p < 0.05$ 时,统计结果具有统计学意义。响应面分析采用 Design-Expert V8.0.6.1 软件设计、分析数据并作图。

2 结果与分析

2.1 牡丹废弃物成分分析

由表 2 可知,3 类油用牡丹废弃物均富含纤维素,其中牡丹梗的纤维素含量最高,牡丹果荚的纤维素含量次之,牡丹种皮的纤维素含量最低。此外与牡丹梗相比,牡丹果荚的木质素含量非常低;且这两类油用牡丹废弃物的半纤维素和果胶含量无较大差异。因此,本研究认为选取牡丹果荚作为纤维素分离工艺优化的原料更为适宜。

2.2 单因素试验结果

图 1a 显示:样品中纤维素含量随着 NaOH 质量分数的上升而逐渐上升;在 NaOH 质量分数为 6%时,样品中纤维素含量达到最大值;随后 NaOH 质量分数继续上升时,样品中纤维素含量反而下降。这是由于碱煮能使包裹在纤维素上的果胶、半纤维素等不断溶解,使纤维素逐渐剥离出来;但是溶液的碱性过强时会加快 H₂O₂ 分解,且产生大量的羟自由基,不仅抑制 H₂O₂ 在脱除木质素和增溶半纤维素中的作用,还会促使生色团的形成^[18]。由图 1b 可知,在碱煮温度为 50 °C 时,样品中纤维素含量最高;再升高温度时,样品中纤维素含量则明显

表 1 试验自变量编码及水平

Tab.1 Coding and level of test independent variables

因素	水平		
	-1	0	1
NaOH 质量分数/%	4	6	8
H ₂ O ₂ 体积分数/%	0.7	0.9	1.1
H ₂ O ₂ 处理时间/h	1	1.5	2

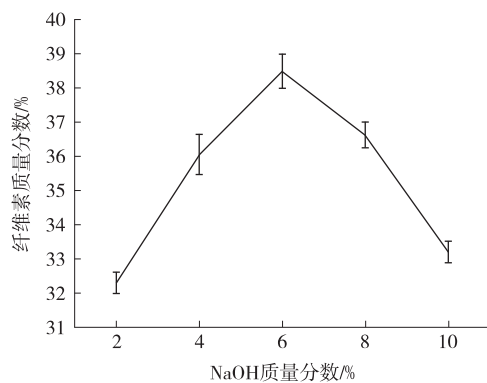
降低。这是因为温度升高时反应体系内分子热运动加剧,从而破坏了纤维素大分子之间的糖苷键,促进碱液中半纤维素、木质素等物质溶解^[19],使纤维素含量不断上升;然而,过高温度又会破坏纤维素的结构,使之受热降解。因此,本研究直接选取 50 ℃ 作为碱煮的最适反应温度。图 1c 显示: H_2O_2 体积分数在 0.3%~0.9% 时,样品中纤维素含量不断上升; H_2O_2 体积分数超过 0.9% 时,样品中纤维素含量反而下降。这是因为 H_2O_2 可使包裹在纤维素上的木质素等物质溶出,增加样品中纤维素含量,而过量的 H_2O_2 又会使纤维素被氧化并发生降解^[20]。由图 1d 可知,随着 H_2O_2 处理时间的增加,木质素被不断脱除,使样品中纤维素含量不断上升,在处理 1.5 h 时样品中纤维素含量达到最大值;预测在 1.5 h 后,随着 H_2O_2 的消耗,样品中纤维素含量应当趋于平缓,但本研究发现在 1.5 h 后样品中纤维素含量仍持续降低。本研究推测过长的 H_2O_2 处理时间可能导致纤维素过度分解,使样品中纤维素含量下降。 H_2O_2 碱提和酸提是提取纤维素的常用手段,其中碱提应用更加普遍且效果良好; H_2O_2 能够很好解决因碱提而导致提取纤维素出现色泽差的问题,并且 H_2O_2 可使包裹在纤维素上的木质素等物质溶出,增加样品中纤维素含量^[20]。因此,本研究选择 NaOH 质量分数、 H_2O_2 的体积分数和处理时间作为优化条件。

表 2 牡丹废弃物主要成分分析

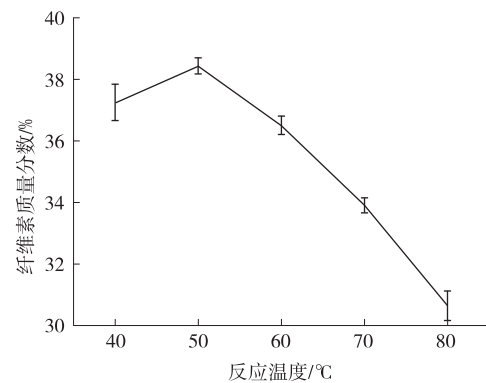
Tab. 2 The analysis of main components of peony waste

%

成分	不同废弃物中各主要成分的质量分数			成分	不同废弃物中各主要成分的质量分数		
	果荚	梗	种皮		果荚	梗	种皮
果胶	0.38±0.02	0.31±0.03	0.46±0.03	酸溶木质素	5.80±0.40	3.32±0.29	1.39±0.32
有机溶剂抽出色	3.06±0.36	3.37±0.12	3.65±0.43	半纤维素	29.04±0.73	27.53±1.05	16.95±0.91
综纤维素	54.8±0.60	63.48±1.05	37.8±2.88	α -纤维素	25.76±3.41	35.95±2.36	20.85±2.56
酸不溶木质素	7.51±1.99	22.97±0.58	19.86±0.75	硝酸-乙酸纤维素	19.03±0.38	25.73±1.05	16.95±0.41



a NaOH 质量分数对样品中纤维素含量的影响



b 温度对样品中纤维素含量的影响

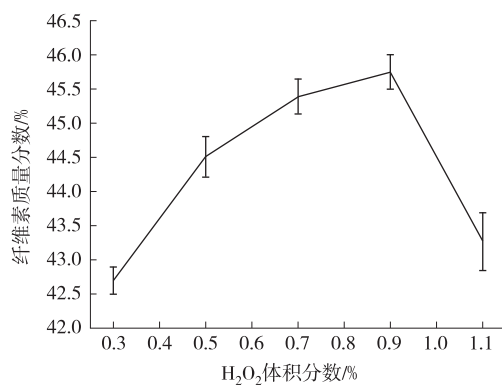
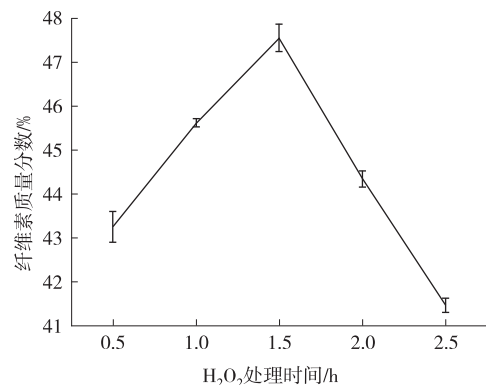
c H_2O_2 体积分数对样品中纤维素含量的影响d H_2O_2 处理时间对样品中纤维素含量的影响

图 1 油用牡丹果荚纤维素提取单因素试验

Fig. 1 The single factor test on cellulose extraction of oil peony pod

2.3 响应面优化试验结果

2.3.1 响应面试验设计及结果 根据单因素试验结果,选择对纤维素分离影响较大的 NaOH 质量分数(A)、H₂O₂ 体积分数(B)和 H₂O₂ 处理时间(C)作为自变量,以样品纤维素质量分数(y)为响应值,由此来设计试验。试验具体方案和有关结果见表 3。

表 3 响应面试验设计及结果
Tab. 3 The test design and results of response surface

试验 编号	水平			样品纤维素 质量分数 (y)/%	试验 编号	水平			样品纤维素 质量分数 (y)/%
	NaOH 质量分数(A)	H ₂ O ₂ 体积分数(B)	H ₂ O ₂ 处理时间(C)			NaOH 质量分数(A)	H ₂ O ₂ 体积分数(B)	H ₂ O ₂ 处理时间(C)	
1	−1	0	−1	42.81	10	0	1	−1	42.36
2	0	0	0	49.08	11	0	−1	1	44.75
3	−1	1	0	40.79	12	0	1	1	43.48
4	1	0	−1	42.72	13	0	0	0	48.03
5	1	0	1	47.76	14	0	0	0	48.76
6	1	1	0	41.87	15	−1	−1	0	43.28
7	−1	0	1	40.37	16	1	−1	0	43.86
8	0	0	0	47.94	17	0	0	0	48.49
9	0	−1	−1	44.87					

对上述试验结果进行回归拟合,得到的回归模型为:

$y=48.46+1.12A-1.03B+0.45C+0.12AB+1.87AC+0.31BC-3.23A^2-2.78B^2-1.81C^2。$

表 4 显示,该模型的方差分析结果 *p* 值小于 0.01,且失拟项 *p* 值大于 0.05,说明本研究的试验设计是可靠的,拟合的二次回归方程较好,可用于分析和预测油用牡丹果荚中纤维素的分离条件。由表 4 中的 *F* 值可知,对样品中纤维素含量影响最强的因素为 NaOH 质量分数,其次是 H₂O₂ 体积分数,最弱的是 H₂O₂ 处理时间。值得注意的是,NaOH 质量分数与 H₂O₂ 处理时间交互作用(AC)的 *F* 值最大,对应的 *p* 值也小于 0.01,说明两者的交互作用超过了单一因素,对油用牡丹果荚纤维素分离的影响最强。

表 4 回归模型的方差分析
Tab. 4 The variance analysis of regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>p</i> 值	方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>p</i> 值
模型	134.85	9	14.98	19.83	0.000 4	A ²	43.93	1	43.93	58.15	0.000 1
NaOH 质量分数(A)	10.04	1	10.04	13.28	0.008 2	B ²	32.54	1	32.54	43.08	0.000 3
H ₂ O ₂ 体积分数(B)	8.53	1	8.53	11.29	0.012 1	C ²	13.87	1	13.87	18.36	0.003 6
H ₂ O ₂ 处理时间(C)	1.62	1	1.62	2.14	0.186 5	残差	5.29	7	0.76		
AB	0.062	1	0.062	0.083	0.782 0	失拟项	4.36	3	1.45	6.24	0.054 5
AC	13.99	1	13.99	18.52	0.003 6	净误差	0.93	4	0.23		
BC	0.38	1	0.38	0.51	0.498 7	总误差	140.14	16			

2.3.2 响应面分析与优化 由封二彩图 2 可知,当 H₂O₂ 处理时间一定时,随着 NaOH 质量分数和 H₂O₂ 体积分数的增加,样品中纤维素含量呈现先升高后下降的趋势;NaOH 质量分数曲面变化较 H₂O₂ 体积分数曲面变化更陡,说明 NaOH 质量分数比 H₂O₂ 体积分数对样品中纤维素含量影响更为明显;样品中纤维素含量的峰值出现在 NaOH 质量分数为 6%左右、H₂O₂ 体积分数为 0.9%左右时。由封二彩图 3 可知,NaOH 质量分数一定时,样品中纤维素含量随着 H₂O₂ 体积分数的增加和 H₂O₂ 处理时间的延长而呈先升高后减少的趋势。当 H₂O₂ 体积分数在 0.9%左右,脱色时间在 1.5 h 时,样品中纤维素含量达到最大值。由封二彩图 4 可知,当

H_2O_2 体积分数一定时,随着 NaOH 质量分数的增加和 H_2O_2 处理时间的延长,样品中纤维素含量呈现先升高后下降的趋势;样品中纤维素含量的峰值出现在 NaOH 质量浓度为 6% 且 H_2O_2 处理时间为 1.5 h 时。另外,封二彩图 4b 中的等高线为椭圆形图案,说明图中两种因素的交互作用对响应值的影响较为明显^[21-22],这与方差分析结果一致。

2.4 验证实验结果

通过上述回归模型得出优化后的油用牡丹果荚纤维素最佳分离条件为:NaOH 质量分数为 6.47%, H_2O_2 体积分数为 0.87%, H_2O_2 处理时间为 1.62 h,此时预测的样品中纤维素质量分数的理论值为 48.73%。考虑到实际操作性,在验证该条件的可靠性时,选择 NaOH 质量分数为 6.50%、 H_2O_2 体积分数为 0.9% 和 H_2O_2 处理时间为 1.60 h 进行实验。得到的样品中纤维素质量分数为 49.75%,接近上述理论值,说明通过响应面优化得到的油用牡丹果荚纤维素最佳工艺条件是可靠的。

2.5 油用牡丹果荚纤维素分离不同阶段外观性状和扫描电镜分析

如封二彩图 5a,b,c 所示,油用牡丹果荚原料颜色呈棕色,经 NaOH 处理后的中间样品颜色变为浅棕色,再经 H_2O_2 处理后的最终样品颜色变为纯白色且样品略微凝结成团。这说明 NaOH 和 H_2O_2 均具有去除原料中木质素和半纤维素的作用。为了观察在纤维素分离过程中纤维素的微观结构变化,对上述原料和样品进行了扫描电镜分析。封二彩图 5d,e,f 显示:三者的微观结构除了尺寸逐渐减小之外,油用牡丹果荚原料经过 NaOH 和 H_2O_2 处理后,它的微观结构外形也发生了明显变化。封二彩图 5d 显示油用牡丹果荚原料中含有大量粗纤维和碎片,粗纤维直径在 100~150 μm 之间;封二彩图 5e,f 显示了粗纤维经过 NaOH 和 H_2O_2 处理后,纤维素从纤维集束中逐渐分离出来,呈现裸露的、光滑的纤维束,直径约为 12 μm 。与已有研究结果^[23-24]相似,本研究采用的纤维素分离工艺对油用牡丹果荚原料中所含的木质素和半纤维素的溶解效果好,分离得到的纤维素纯度高。

2.6 傅里叶红外光谱分析

如图 6 所示,波数为 3 327 cm^{-1} 处的吸收峰来自 O—H 伸缩振动;波数为 2 897 cm^{-1} 和 1 418 cm^{-1} 处的吸收峰来自—CH₃、—CH₂ 和—CH 中的 C—H 伸缩、弯曲振动;波数为 1 608 cm^{-1} 处的吸收峰来自纤维素制备物中所含结合水分子 H—O—H 的弯曲振动;波数为 1 140 cm^{-1} 处的吸收峰来自纤维素分子链中糖苷键 C—O—C 的伸缩振动;波数为 1 014 cm^{-1} 处的吸收峰来自 C—O 吡喃环骨架振动;波数为 900 cm^{-1} 处的吸收峰是纤维素特有的 β 糖苷键的摇摆振动,与纤维素异头碳(C1)的振动频率有关^[25]。油用牡丹果荚在分离纤维素过程中的特征吸收峰基本相同,说明在用 NaOH 和 H_2O_2 去除其中绝大部分木质素和半纤维素的过程中纤维素化学结构未遭到破坏。

2.7 X 射线衍射分析

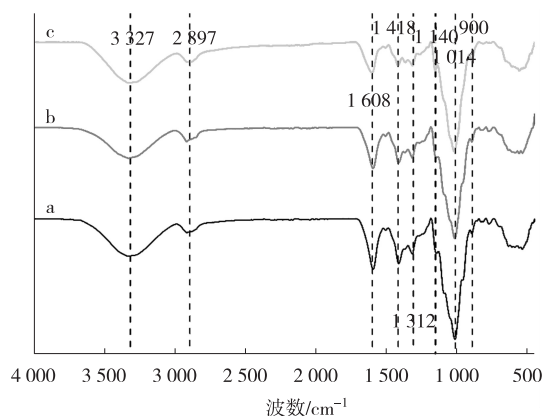
油用牡丹果荚原料及分离纤维素过程中得到的样品 X 射线衍射图谱如图 7 所示。在分离纤维素的过程中,X 射线衍射图谱中主要衍射峰的峰型逐渐尖锐,两个次要衍射峰也逐渐增强,说明整个处理过程使得最终样品的衍射强度和结晶度发生了改变,表现出更加有序的结构。油用牡丹果荚原料及分离纤维素过程中得到的样品在衍射角(2 θ)为 16.5°,22°和 35°附近均可见纤维素的特征衍射峰,分别对应纤维素的 101、002 和 040 晶面,说明它的晶型并未发生变化,晶体结构属于典型的纤维素 I 型结构^[26]。经计算,油用牡丹纤维素原料、经 NaOH 处理后的中间样品以及再经 H_2O_2 处理后的最终样品的结晶度分别为 36.72%,47.13% 和 58.85%。因此,油用牡丹纤维素原料经 NaOH 处理后得到的中间样品结晶度增加了 10.41%,再经 H_2O_2 处理后得到的最终样品结晶度又增加了 11.72%。这说明 H_2O_2 处理进一步除去了木质素和半纤维素,这与扫描电镜的结果一致。

3 讨论与结论

纤维素是当前公认的储存量最丰富、产量最高且潜力巨大的生物可降解材料,目前全球纤维素年产量估计在 1.5×10^{12} t 左右^[27]。由于纤维素具有低密度、可燃性、无毒、生物降解性、生物相容性等相关特性,故已被用于环保产品的开发。近些年来,研究人员者从一系列植物及相关产品残余物中采用 NaOH-NaClO₂ 法、HNO₃-乙醇法、HNO₃-NaOH 法、高压蒸煮法、过氧酸体系法、氯化胆碱-1,4-丁二醇法等方法分离纤维素^[19-21,28-31],这些纤维素产品的纯度、提取率、提取时间、外观形貌和结构性质因原料和分离方法不同而有所差异。上述分离方法各有自身的优点和局限性,可根据不同的需要选择合适的方法。

本研究发现,在油用牡丹废弃物中,果荚相对于种皮和梗更适合用于纤维素的分离提取;只需通过质量分数

为6.5%的NaOH和体积分数为0.9%的 H_2O_2 处理1.60 h即可将最终产品中纤维素的质量分数提高到49.75%,比牡丹果荚原料中纤维素的质量分数提高了30.72%。传统的NaOH- $NaClO_2$ 法是工业化提取纤维素的最常用方法。与之相比,本方法省去了 $NaClO_2$ 的使用,简化了纤维素的分离步骤,将纤维素分离时间从3 h缩短到了1.6 h。辛向东等人^[28]对以桑树(*Morus alba*)枝条为原料用无机酸法、传统碱法和离子液体法分离所得纤维素的纯度、外观形貌和结构性质进行了分析。与他们用NaOH- $NaClO_2$ 法提取的桑枝纤维素样品相比,本研究分离得到的油用牡丹果荚纤维素样品外观形貌与之相似:都为纯白色,表面光滑,都具有纤维素的特征吸收峰;但本研究获取的样品中纤维素结晶度和质量分数比较低,分别为58.85%和为49.75%,而前者的结晶度为64.29%,质量分数为70.13%。这可能是因为两个研究的原料不同,其中天然纤维素的化学组成和细胞结构不同,结晶区和无定型区占比不同^[27];另外,本研究省去了 $NaClO_2$ 的使用可能也是导致所得样品中纤维素质量分数较低的原因。



注:a,b,c 分别对应油用牡丹果荚原料、经质量分数为6.50%的NaOH处理后得到的中间样品以及中间样品经体积分数为0.9%的 H_2O_2 处理后得到的最终样品

图6 油用牡丹果荚纤维素分离过程中傅里叶红外光谱图

Fig. 6 The Fourier transform infrared spectroscopy of oil peony pods during cellulose separation

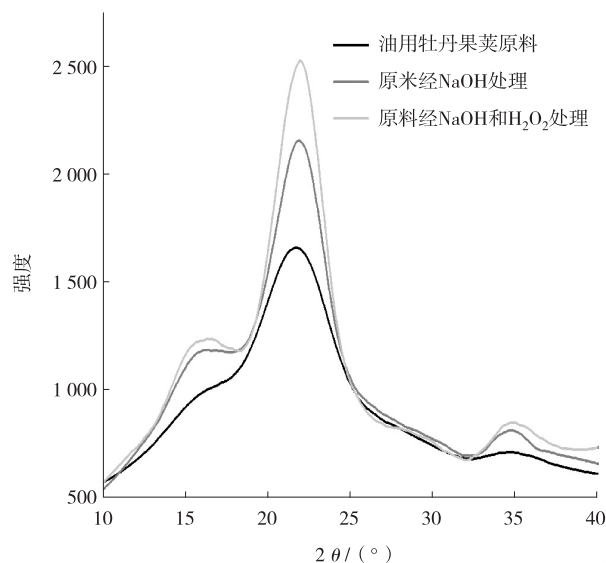


图7 油用牡丹果荚纤维素分离过程中样品的X射线衍射图

Fig. 7 The X-ray of oil peony pods during cellulose separation

此外,本研究通过扫描电子显微镜观察、傅里叶变换红外光谱和X射线衍射分析油用牡丹果荚纤维素分离过程中各阶段样品的结构和性质发现,在碱浸和 H_2O_2 处理过程中,纤维素从纤维束中分离出来,尺寸逐渐减小,纤维素呈束状;分离处理前后的牡丹果荚纤维素分子结构基本一致,化学结构保持稳定;分离处理后的纤维素结晶度大幅度增加,呈典型的纤维素I型结构。

总之,本研究结果为油用牡丹副产物资源的可持续利用以及优质纤维素资源的开发提供了理论参考。

参考文献:

- [1] 张涛,高天姝,白瑞英,等. 油用牡丹利用与研究进展[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版),2015,32(2):143-149.
ZHANG T,GAO T S,BAI R Y,et al. Utilization and research progress of oil tree peony[J]. Journal of Chongqing Normal University (Natural Science),2015,32(2):143-149.
- [2] LI P,SHEN J,WANG Z Q,et al. Genuse *Paeonia*: a comprehensive review on traditional uses phytochemistry, pharmacological activities, clinical application, and toxicology[J]. Journal of Ethnopharmacology,2021,269:113708.
- [3] ZHANG Q,HUO R Y,MA Y B,et al. A novel microwave-assisted steam distillation approach for separation of essential oil from tree peony (*Paeonia suffruticosa* Andrews) petals: Optimization, kinetic, chemical composition and antioxidant activity[J]. Industrial Crops & Products,2020,154:112669.
- [4] LIN X X,YI X P,NI S. Optimization of ultrasonic-assisted extraction and fatty acid composition of oil from *Paeonia suffruticosa* Andr. seed[J]. Journal of Oleo Science,2021,70(1):39-49.
- [5] WANG X P,QIU S,WANG X,et al. Developing peony (*Paeonia suffruticosa* Andr.) seed oil products based on α -Linolenic acid

- by microemulsification[J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 161: 113211.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国卫生部公告 2011 年第 9 号[J]. *中国食品添加剂*, 2011, 105(2): 264.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Announcement No. 9, 2011 of Ministry of Health of the People's Republic of China[J]. *China Food Additives*, 2011, 105(2): 264.
- [7] 赵国栋. 凤丹种荚提取物抗菌活性研究[J]. *现代农业科技*, 2019(13): 200-201.
ZHAO G D. Study on antibacterial activity of pod extracts of *Paeonia ostii* [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2019(13): 200-201.
- [8] ZHANG X N, BAN Q F, WANG X B, et al. Green and efficient PEG-based ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from tree peony pods and the evaluation of their antioxidant activity *in vitro* [EB/OL]. (2018-11-01)[2021-8-17]. <https://downloads.hindawi.com/journals/bmri/2018/2121385.pdf>.
- [9] 罗茜. 基于牡丹果荚碳量子点的制备及其对水环境中铁离子的检测行为研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
LUO Q. The preparation of carbon quantum dots based on peony seed pods and their detection of iron ions in water environment [D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.
- [10] BETHEK K, PALANTÖKEN S, ANDREL V, et al. Functionalized cellulose for water purification, antimicrobial applications, and sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1800409.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 造纸原料和纸浆—酸溶木素的测定: GB/T 10337—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of People's Republic of China, Standardization Administration of China. Raw material and pulp-determination of acid-soluble lignin: GB/T 10337—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [12] 国家技术监督局. 造纸原料—酸不溶木素含量的测定: GB/T 2677. 8—1994[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Fibrous raw material-determination of acid-insoluble lignin: GB/T 2677. 8—1994[S]. Beijing: Standards Press of China, 1994.
- [13] 国家技术监督局. 造纸原料—综纤维素含量的测定: GB/T 2677. 10—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Fibrous raw material-determination of holocellulose: GB/T 2677. 10—1995 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 造纸原料—果胶含量的测定: GB/T 10742—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of People's Republic of China, Standardization Administration of China. Raw material and pulp-determination of pectin content: GB/T 10742—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [15] 国家技术监督局. 造纸原料—有机溶剂抽出物含量的测定: GB/T 2677. 6—1994[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Fibrous raw material-determination of solvent extractives: GB/T 2677. 6—1994[S]. Beijing: Standards Press of China, 1994.
- [16] 中华人民共和国农业农村部. 农业生物质原料—纤维素、半纤维素、木质素测定: NY/T 3494—2019 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Agricultural biomass raw materials-determination of cellulose, hemicellulose, and lignin: NY/T 3494—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [17] van SOEST P J, ROBERTSON J B, LEWIS B A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition[J]. *Journal of Dairy Science*, 1991, 74(10): 3583-3597.
- [18] XIAO B, SUN X F, SUN R C. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw[J]. *Polymer, Degradation & Stability*, 2001, 74(2): 307-319.
- [19] 李春光, 王彦秋, 李宁, 等. 玉米秸秆纤维素提取及半纤维素与木质素脱除工艺探讨[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(1): 199-202.
LI C G, WANG Y Q, LI N, et al. Study on extraction of cellulose and removal of hemicelluloses and lignin from corn stalk[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(1): 199-202.
- [20] 王文侠, 宋春丽, 张晓静, 等. 碱性过氧化氢法提取豆渣半纤维素的研究[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(12): 117-121.
WANG W X, SONG C L, ZHANG X J, et al. Extrating hemicellulose from soybean dregs by alkaline peroxide[J]. *Journal of*

- the Chinese Cereals and Oils Association, 2010, 25(12): 117-121.
- [21] 曾小峰, 白小鸣, 盖智星, 等. 响应面试验优化超声辅助提取柚皮纤维素工艺[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 34-38.
ZENG X F, BAI X M, GAI Z X, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of cellulose from pomelo peel by response surface methodology[J]. Food Science, 2015, 36(14): 34-38.
- [22] 闫拯, 王乐, 袁施彬. 响应面法优化提取紫苏籽饼粕迷迭香酸及其抗氧化能力研究[J]. 西华师范大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 134-140.
YAN Z, WANG L, YUAN S B. A study on the extraction of rosmarinic acid from Perilla seed meal and its antioxidant capacity [J]. Journal of China West Normal University (Natural Science), 2017, 38(2): 134-140.
- [23] LIU Y, LIU A L, IBRAHIM S A, et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel[J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2018, 111: 717-721.
- [24] KUMAR R, RAI B, GAHLIAN S, et al. A comprehensive review on production, surface modification and characterization of nanocellulose derived from biomass and its commercial application[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2021, 15(2): 104-120.
- [25] MATHEUS P, HEITOR L, ORNAFHI J, et al. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties [J]. Materials, 2014, 7: 6105-6119.
- [26] WANG J J, XU J X, ZHU S Y, et al. Preparation of nanocellulose in high yield via chemi-mechanical synergy[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117094.
- [27] ALAIN D. Nanocellulose processing properties and potential applications[J]. Current Forestry Reports, 2019, 5: 76-89.
- [28] 辛向东, 张宁, 张蓓, 等. 桑枝纤维素提取方法及其结构特征的比较研究[J]. 蚕业科学, 2020, 46(3): 313-320.
XIN X D, ZHANG N, ZHANG B, et al. Comparative study on extraction method and structural characterization of cellulose from mulberry branch[J]. Acta Sericologica Sinica, 2020, 46(3): 313-320.
- [29] 杨贺棋, 何沁峰, 董秀瑜, 等. 可食性褐藻纤维素的提取与结构分析[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(1): 117-125.
YANG H Q, HE Q F, DONG X Y, et al. Isolation, purification and structural analysis of cellulose from edible brown seaweeds [J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 39(1): 117-125.
- [30] 辛民岳, 梁列峰. 超声波辅助酸碱法提取龙须草纤维素的研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2020, 37(1): 51-57.
XIN M Y, LIANG L F. Study on extracted *Eulaliopsis binata* cellulose by ultrasonic assisted acid and alkaline treatment[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2020, 37(1): 51-57.
- [31] 王毅, 陈标阳. 油茶果壳纤维素的提取研究[J]. 广东化工, 2020, 47(1): 29-30.
WANG Y, CHEN B Y. Study on extraction of cellulose from *Camellia oleifera* shells[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(1): 29-30.

Optimization and Characterization of Cellulose Separation from Peony Seed Pod

ZHANG Lei, GONG Qiao, PENG Yan, LE Tao

(College of Life Sciences, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: [Purposes] To investigate the separation process and structure properties of cellulose from oil peony (*Paeonia suffruticosa*) seed pod. [Methods] Response surface methodology was used to optimize the separation process of peony seed pod cellulose on the basis of single factor test. Then, the structure of the extracted cellulose was characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. [Findings] The optimal extraction effect was obtained when the mass fraction of NaOH was 6.50%, the volume fraction of H₂O₂ was 0.90%, and the extraction time was 1.60 h. The obtained cellulose was bunched with a diameter of about 12 μm and a crystallinity of 58.85%. The crystal type was cellulose I. [Conclusions] The results show that the oil peony seed pod is a good source of cellulose, and lays a theoretical foundation for the development and application of this resource.

Keywords: oil peony seed pods; cellulose; response surface; extraction process; structural characterization

(责任编辑 方 兴)

(接正文123~124页)

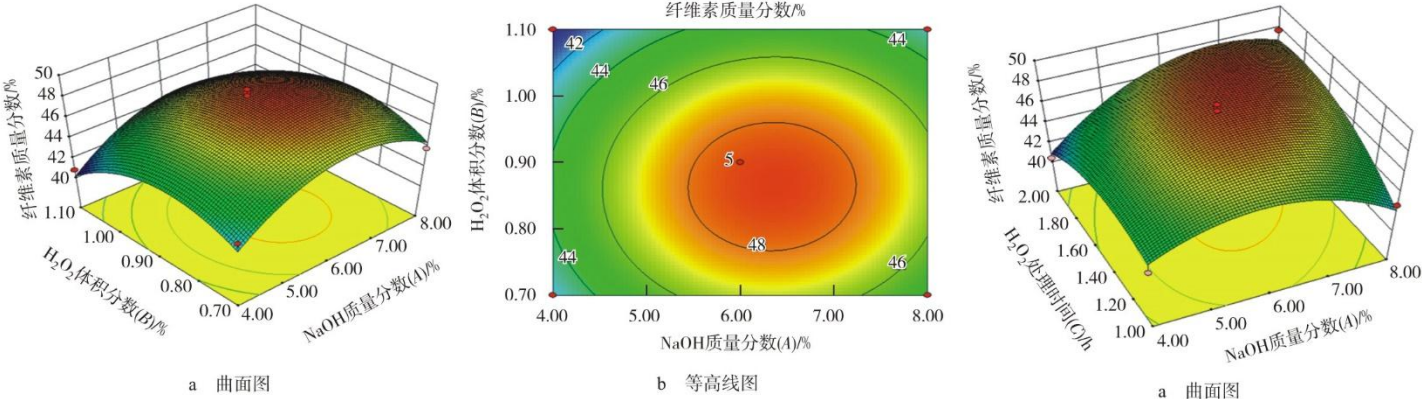


图2 NaOH质量分数和H₂O₂体积分数交互影响纤维素含量的曲面图和等高线图
Fig. 2 The surface and contour map of interaction influence of NaOH mass fraction and H₂O₂ volume fraction

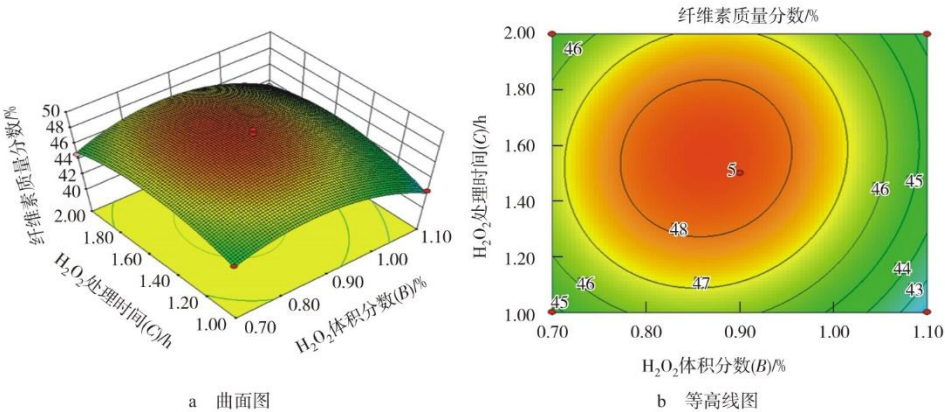


图3 H₂O₂体积分数和H₂O₂处理时间交互影响纤维素含量的曲面图和等高线图
Fig. 3 The surface and contour map of interaction influence of H₂O₂ volume fraction and H₂O₂ treatment time

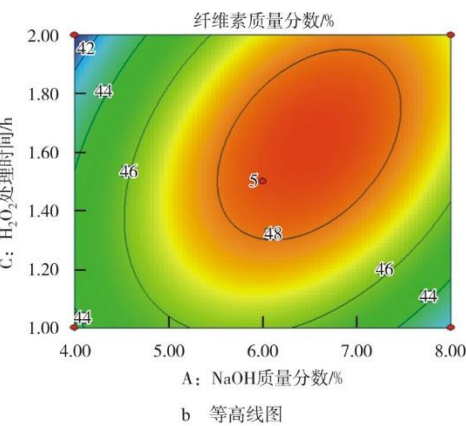


图4 NaOH质量分数和H₂O₂处理时间交互影响纤维素含量的曲面图和等高线图
Fig. 4 The surface and contour map of interaction influence of NaOH mass fraction and H₂O₂ treatment time

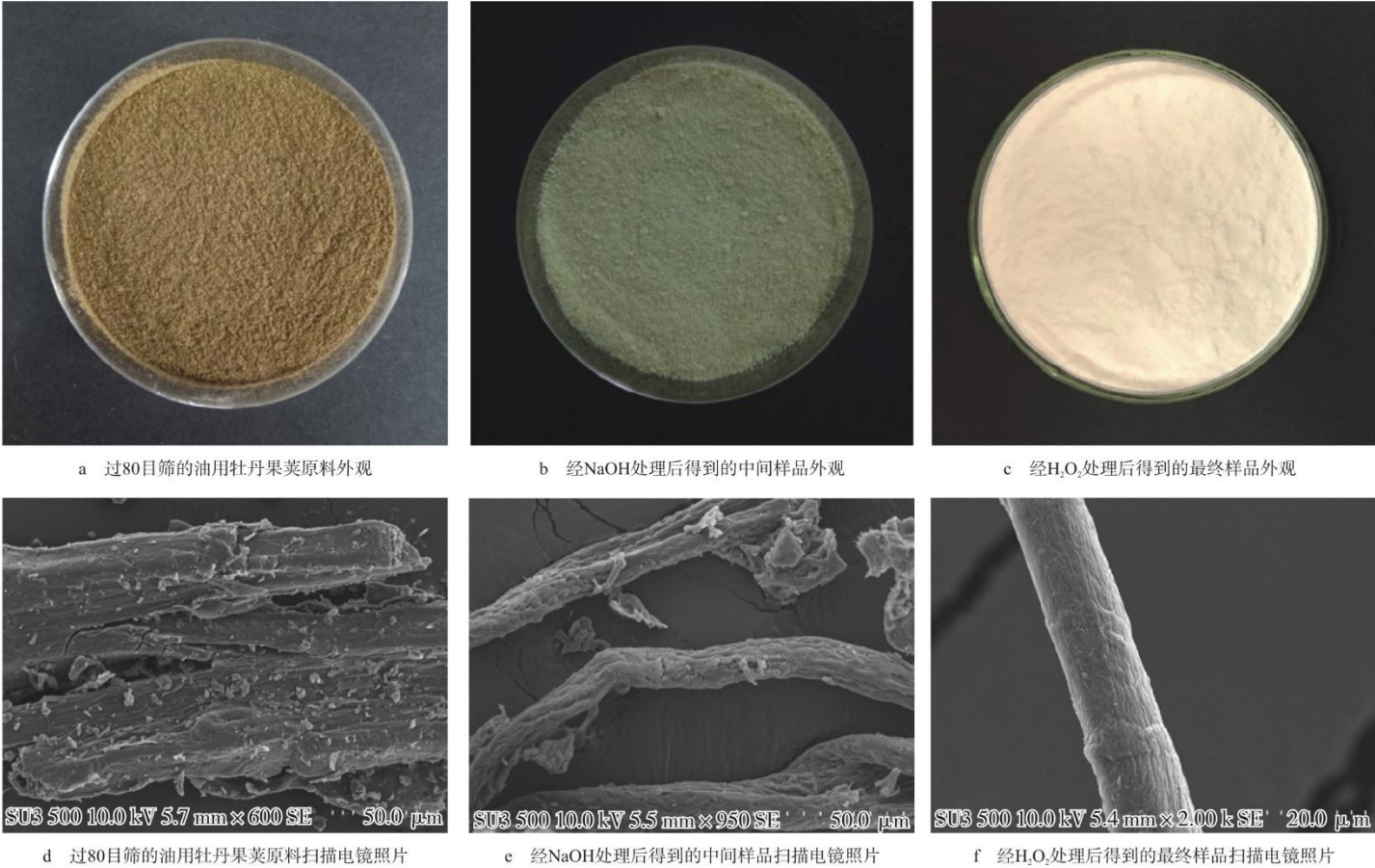


图5 油用牡丹果壳纤维素分离过程中样品的外观和扫描电镜照片
Fig. 5 The appearance and SEM photographs of oil peony pods during cellulose separation