

中药渣制备微晶纤维素工艺优化及其结构表征

任海伟¹⁻⁴, 邢雪晔¹, 周启芬¹, 王治业², 张丙云¹, 沈佳莉¹

(1. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 甘肃省科学院生物研究所, 兰州 730000;

3. 甘肃省生物质能与太阳能互补供能系统重点实验室, 兰州 730050; 4. 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 兰州 730050)

摘要: 以中药渣为原料制备生物基材微晶纤维素(MCC), 利用响应面法优化制备工艺参数并分析其结构特性。结果表明: 中药渣制备 MCC 最优工艺参数为液固比 20:1(mL/g)、时间 1.5 h、盐酸浓度 6.9%、温度 71.5 °C, 此条件下制得的药渣 MCC 聚合度为 220.58、纯度为 94.32%、得率为 34.88%、结晶度为 68.32%。制得的药渣 MCC 呈不规则片状堆砌结构, 具有典型 I 型纤维素晶型结构和分子特征、热稳定性良好, 具备用作生物基材的条件。

关键词: X 衍射; 扫描电镜; 热重分析; 傅里叶变换红外光谱; 中药渣; 响应面法; 微晶纤维素

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引言

中国是中药材种植和加工大国, 每年产生的中药废渣量已超过 1200 万 t, 其主要利用途径包括热解气化为生物燃料、制备生物炭、堆肥、动物饲料、发酵产沼气等^[1]。植物源中药渣富含纤维素、半纤维素、木质素等木质纤维组分, 其中纤维素平均含量高达 36% 以上, 具有极大的开发潜力^[2-3]。另一方面, 随着中药材产业的快速发展, 合理处置并高效利用药渣资源势在必行, 亟需因地制宜拓展新的利用途径^[4]。

微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)是一种无臭、无味、不溶于水或酸等溶剂的白色结晶状粉末纤维衍生物, 可用作生物膜基材、药用辅料、食品添加剂等^[5]。很多学者已从菊芋秸秆^[6]、甜高粱^[7]、胡萝卜渣^[8]、稻秸^[9]、大豆皮^[10]等生物质原料中成功制得 MCC 产品。常用的 MCC 制备方法有物理法(如挤塑)、酶法、化学法(如有机溶剂、离子液体、酸碱水解)及其组合法(如辐照-酶解)等, 其中物理法是通过球磨、蒸汽爆破和超声波处理等机械作用来制备 MCC, 能耗相对较高^[11]; 酶法制备的 MCC 结晶度较低, 但生产成本高、效率低等缺陷限制了其应用范围^[12]; 离子液体法则需经历多次洗涤、分离步骤, 工艺复杂; 传统的酸水解法尽管存在设备腐蚀等缺陷, 但因其工艺简单、污染可控、效率高等优势而被广泛应用, 且制得的 MCC 产品纯度相对较高^[13]。Zhao 等^[14]从乌龙茶废料中制得聚合度为 145 的 MCC 产品; Trache 等^[15]以针茅草纤维为原料, 制备得到聚合度 318、结晶度 81% 的 MCC 产品; Kale 等^[16]从棉条中提取获得结晶度为 75% 的

MCC 产品, 其性能高于商业市售微晶纤维素; 李帅等^[17]采用酸水解法制得玉米秸秆 MCC 得率为 63.27%。

由于不同生物质原料存在组成成分、结构等方面的差异, 相应的 MCC 产率和纯度差异较大。再者, MCC 提取制备过程的控制也非常关键, 否则会导致纤维素过度降解。然而, 有关制备工艺参数对得率和纯度的影响研究还鲜有报道。基于此, 本文以中药渣为原料, 在预先提取制得药渣粗纤维的基础上利用盐酸水解法制备高纯度 MCC, 并以得率、纯度为变量对制备参数进行响应面优化。利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)和热重分析(TGA)技术对药渣 MCC 进行结构表征, 以期对中药渣转化利用及生物基材料制备奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

逍遥丸中药渣(纤维素、半纤维素和木质素含量分别为(36.10±0.33)%、(16.28±0.30)%和(19.15±0.18)%、以干基计)来自兰州太宝制药有限公司。Lowa[®]PH101 系列的商品微晶纤维素来源自山东聊城阿华制药股份有限公司。

1.2 设备与仪器

傅里叶变换红外光谱仪 Nexus 670, 美国 Nicole 公司; 扫描电子显微镜 JSM-5600LV, 日本电子光学公司; 热重分析仪 STA409C/PC, 德国 Netzsch 公司; D/max-2400 粉末 X-射线衍射仪, 日本理学公司。

收稿日期: 2020-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(51666010); 陇原青年创新创业人才项目(2019-39-GR28); 中国博士后科学基金项目(2018M631217; 2019T120961)

通信作者: 张丙云(1968—), 女, 硕士、副教授, 主要从事生物质资源转化方面的研究。zhang.b.y@163.com

1.3 试验方法

1.3.1 中药渣粗纤维的提取制备

根据粗纤维制备的预试验结果,准确称取药渣原料 2.000 g 置于 200 mL 磨口锥形瓶中,加入硝酸-乙醇溶液 (V(硝酸):V(乙醇)=1:3) 68 mL 恒温回流(86.5 °C, 109 min),残渣抽滤水洗至中性后再用乙醇洗涤 2 次,干燥恒重后得到粗纤维。

1.3.2 盐酸水解法制备微晶纤维素的工艺优化

1) 单因素试验

在 1.3.1 节提取制备得到逍遥丸药渣粗纤维样品的基础上,进一步开展微晶纤维素的水解制备实验研究。在不同的液固比、盐酸浓度、水解时间和水解温度等条件下进行酸水解。水解条件设置为:液固比为 10:1~35:1 mL/g,盐酸浓度为 3%~13%(质量分数),水解温度范围为 50~100 °C,水解时间为 0.5~3 h。水解完成后,依次通过离心过滤、水洗、冷冻干燥等步骤即得微晶纤维素产品。固定其中 3 个因素考察另外一个因素对微晶纤维素制备得率和纯度的影响。利用式(1)计算逍遥丸药渣微晶纤维素的制备得率。

$$MCC = \frac{A}{B} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A——药渣 MCC 质量, g; B——药渣粗纤维质量, g。

2) 药渣微晶纤维素制备参数的优化

在上述单因素试验基础上,以药渣 MCC 的纯度和得率为响应变量,采用响应面优化法对制备参数进行优选。

1.3.3 药渣微晶纤维素的理化特征分析

1) 纯度

参考《食品安全国家标准 食品添加剂 微晶纤维素》中描述的纯度测试方法^[18],测试微晶纤维素样品的碳水化合物含量,以此为依据评价逍遥丸药渣微晶纤维素的制备纯度。纯度计算公式为:

$$W = \frac{V_1 - V_2}{m} \times 338 \times 100\% \quad (2)$$

式中: V_1 ——空白试验消耗标准滴定溶液的体积, mL; V_2 ——试样消耗标准滴定溶液的体积, mL; m ——药渣微晶纤维素样品质量^[19], mg; 338——换算系数。

2) 聚合度(DP)

参考国家标准《纸浆 粘度的测定》中描述的粘度值测试方法^[20],利用铜乙二胺溶液来测定样品的特性粘度值,并根据式(3)计算 DP 值^[21]。

$$DP = 95 \times [\eta] \frac{c}{w} \quad (3)$$

式中: $[\eta]$ ——溶液特性粘度, mL/g; c ——CED 溶液中的微晶纤维素浓度, g/mL; w ——逍遥丸药渣微晶纤维素的质量, g。

1.3.4 结构表征分析

1) 扫描电子显微镜

参考课题组方法^[19],将微晶纤维素等不同测试样品粉末

分散在双面导电胶表面,置于喷金仪中喷金 40 s,电流设定为 10 mA。完成喷金后将受试样品置于扫描电子显微镜的载物台上,加速电压设为 3.0 kV,观察样品的微观形貌特征^[22]。

2) 傅里叶变换红外光谱

将微晶纤维素等不同测试样品粉末和适量 KBr 混合均匀并进行压片处理,然后在 400~4000 cm^{-1} 范围内进行扫描分析,分辨率设为 4 cm^{-1} ^[23]。

3) X 射线衍射

使用波长 1.541 Å 的 Cu-K α 射线为靶材,在电流 100 mA、加速电压 40 kV、扫描速率 1°/min 的条件下进行测试,扫描范围 2θ 为 10°~60°^[19]。相对结晶度指数(crystallinity index, CrI)采用 Segal 公式进行计算:

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \quad (4)$$

式中: I_{002} ——002 晶格平面 ($2\theta = 22^\circ$) 峰值强度; I_{am} ——形态相的峰值强度,对应 $2\theta = 18^\circ$ 的峰值^[24-25]。

晶粒尺寸计算公式为:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (5)$$

式中: λ ——入射 X 射线的波长, nm; β_{hkl} ——衍射 hkl 的半峰宽, 弧度; θ ——衍射 hkl 的布拉格角, rad。

1.3.5 热重分析

采用热重分析仪,在 25~900 °C, N $_2$ 气氛下,流速为 40 mL/min,测定样品质量约为 6 mg 的热稳定性,加热速率为 10 °C/min^[22]。

1.3.6 数据分析

数据结果采用平均值 \pm 标准差表示,利用 SPSS 20.0 软件进行 ANOVO 和 Duncan 分析,考察不同处理组之间的差异是否显著。不同大小字母表示差异显著 ($P < 0.05$),相同大小字母表示差异不显著 ($P > 0.05$)^[19]。

2 结果与分析

2.1 逍遥丸药渣微晶纤维素制备的单因素试验

2.1.1 液固比

由图 1 可知,随着液固比的增加,逍遥丸药渣微晶纤维素的得率基本维持恒定,仅在液固比为 25 mL/g 时发生明显减少,其后又显著增加。另一方面,逍遥丸药渣微晶纤维素的制备纯度随液固比的增大呈总体上升趋势。这是因为当盐酸溶液的体积相对较小时,反应体系的盐酸溶液无法完全包裹反应底物,使逍遥丸药渣中纤维素分子的非结晶区域无法全部被水解除去,导致微晶纤维素的制备纯度较低;随着盐酸溶液反应体积的增大,反应体系中的溶液粘度变小,盐酸溶液中的 H $^+$ 更易于渗透进入纤维素分子的非结晶态区域中,使水解反应更充分,进而促进了逍遥丸药渣微晶纤维素制备纯度的上升。

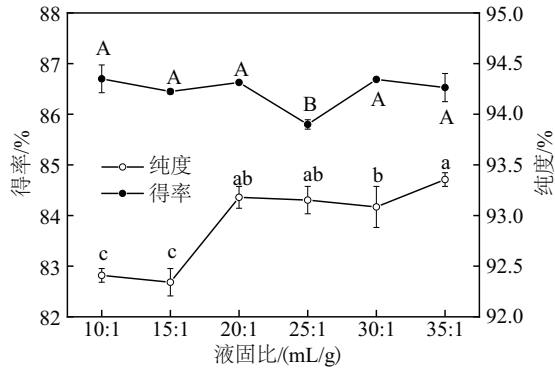


图1 液固比对微晶纤维素制备得率和纯度的影响

Fig. 1 Effects of liquid-solid ratio on yield and purity of microcrystalline cellulose

2.1.2 水解时间

如图2所示,反应初期(0.5~1.0 h),逍遥丸药渣微晶纤维素的制备得率与时间变化呈正相关关系,同时具有较高的纯度;当水解反应进行1.5 h后,微晶纤维素的制备得率和纯度均开始急剧下降。这是因为随着反应时间的推移和水解反应进程的加剧,底物纤维素分子与盐酸反应充分进行,导致更多纤维素大分子的糖苷键断裂,部分纤维素进一步降解为葡萄糖等小分子物质^[26],导致微晶纤维素的制备得率和纯度均下降。

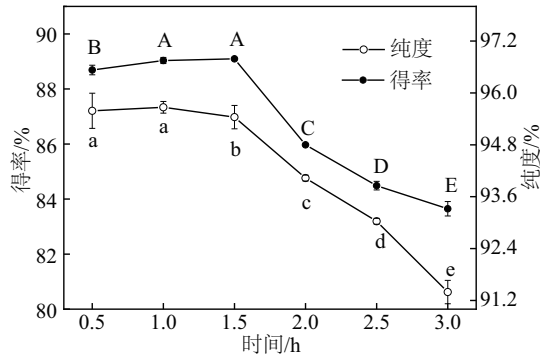


图2 水解时间对微晶纤维素制备得率和纯度的影响

Fig. 2 Effects of hydrolysis time on yield and purity of microcrystalline cellulose

2.1.3 水解温度

如图3所示,随着水解温度的升高,逍遥丸药渣微晶纤维素的制备得率呈逐级减少的趋势,水解温度较低时减少缓慢,当水解温度高于80℃时迅速减少;而微晶纤维素的制备纯度则呈先升高后降低的趋势,在水解温度为60℃时达到最高值。这是因为在较低水解温度条件下,随着纤维素内部结构的逐渐分解和纤维素大分子结构排列的改变,容易被降解的纤维素无定形区域逐渐被去除,使得药渣中的纤维素分子被温和分解,并达到极限聚合度状态。当水解温度继续升高(>80℃),水解反应体系中的分子运动更趋活跃,传质作用明显提升,反应速率加剧,使纤维素分解作用更多表现

在 β -1,4-葡萄糖苷键的断裂和小分子糖的生成等方面,造成微晶纤维素的制备得率和纯度均显著下降。

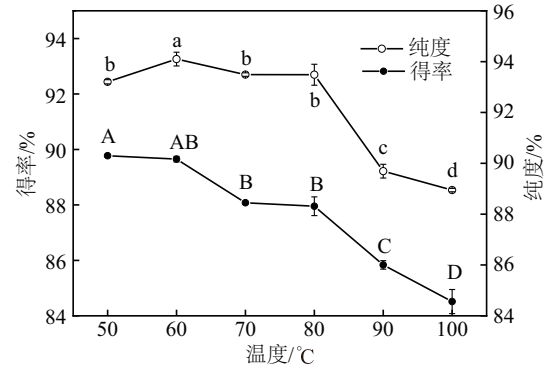


图3 水解温度对微晶纤维素制备得率和纯度的影响

Fig. 3 Effects of temperature on yield and purity of microcrystalline cellulose

2.1.4 盐酸浓度

如图4所示,随着盐酸浓度的增大,水解反应速率加剧,纤维素部分 β -1,4-葡萄糖苷键断裂并过度水解产生单糖,导致逍遥丸药渣微晶纤维素制备得率始终呈下降趋势;当盐酸浓度高于11%时得率趋于稳定^[27]。相应地,随着盐酸浓度的增大,逍遥丸药渣微晶纤维素的制备纯度逐渐升高。因为盐酸溶液不仅能水解纤维素大分子得到聚合度较低微晶纤维素MCC,同时还能打破并去除与之缠绕的半纤维素分子的糖苷键,从而提高微晶纤维素的制备纯度。

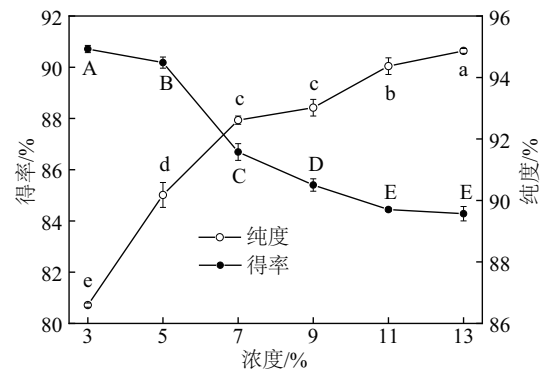


图4 盐酸浓度对微晶纤维素制备得率和纯度的影响

Fig. 4 Effects of hydrochloric acid concentration on yield and purity of microcrystalline cellulose

2.2 响应面法优化药渣MCC制备工艺条件

2.2.1 二次回归模型的建立与分析

以单因素试验结果为基础,选择水解时间(A)、水解温度(B)和盐酸浓度(C)这3个影响因素,利用Design-Expert.V8.0.6软件中的Box-Behnken模型对水解反应条件进行响应面分析。水解反应的试验方案和结果如表1所示。通过Design-Expert.V8.0.6软件可得微晶纤维素的制备纯度和得率方差分析结果,如表2和表3所示^[19];并对响应值与3个影

响因素进行回归拟合,拟合后得到的二次多项方程为:

$$\text{微晶纤维素制备得率}=59.22820+14.85819A+0.71665B-0.18211C+0.072921AB+0.14607AC+0.017605BC-7.89614A^2-7.20739\times 10^{-3}B^2-0.067475C^2$$

$$\text{微晶纤维素制备纯度}=64.71292+13.65520A+0.40560B-0.33800C+0.018027AB+0.27040AC+0.010140BC-4.19120A^2-3.04200\times 10^{-3}B^2-0.053517C^2$$

表1 Box-Behnken 试验设计及响应值

Table 1 Experimental design and response value

试验号	A/h	B/°C	C/%	得率/%		纯度/%	
				预测	实测	预测	实测
1	2.0	70	7	83.46	83.08	95.60	95.77
2	1.5	70	5	87.05	87.49	93.96	93.87
3	1.5	60	7	88.77	89.50	93.96	94.32
4	2.0	60	9	83.78	83.47	95.15	95.05
5	1.5	60	7	88.77	87.68	93.96	93.96
6	1.5	50	9	87.79	87.36	92.52	92.61
7	1.5	60	7	88.77	88.46	93.96	93.51
8	1.5	50	5	88.95	88.26	92.81	92.88
9	2.0	50	7	83.93	84.68	93.86	93.87
10	1.5	60	7	88.77	89.47	93.96	94.14
11	1.0	50	7	89.41	89.79	89.81	89.64
12	1.0	70	7	87.48	86.74	91.18	91.17
13	1.0	60	5	88.98	89.29	90.80	90.90
14	2.0	60	5	84.52	84.47	94.49	94.41
15	1.0	60	9	88.82	88.87	90.37	90.45
16	1.5	60	7	88.77	88.71	93.96	93.87
17	1.5	70	9	87.30	87.99	94.48	94.41

由表2和表3可知,试验建立的模型显著,失拟项不显著,表明模型合理。一次项A、二次项A²对得率指标有极显著影响;一次项A、一次项B、二次项A²对纯度有显著影响。3个因素对得率和纯度影响的顺序为液固比>时间>温度。

2.2.2 响应面各因素交互作用分析

通过对前述部分建立的回归模型的响应面分析,可得到AB、BC和AC等因素之间相互作用的三维响应面图。若响应曲线越陡峭,则表明该因素影响程度越大^[6]。相较于水解温度和盐酸浓度而言,水解时间对微晶纤维素得率的影响较大(图5),与表2结果吻合,水解时间的P值小于0.001,表明达到极显著水平。水解时间和水解温度对微晶纤维素的制备纯度均有极显著影响(图6),与表3结果一致,水解时间和水解温度2个因素的P值均小于0.001,表

明达到极显著水平。

表2 微晶纤维素制备得率的回归模型方差分析

Table 2 Regression model analysis of variance for yield of microcrystalline cellulose

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	69.50	9	7.72	10.27	0.0028	**
A	45.09	1	45.09	59.99	0.0001	***
B	2.86	1	2.86	3.80	0.0922	
C	0.41	1	0.41	0.55	0.4830	
AB	0.53	1	0.53	0.71	0.4281	
AC	0.085	1	0.085	0.11	0.7460	
BC	0.50	1	0.50	0.66	0.4434	
A ²	16.41	1	16.41	21.83	0.0023	**
B ²	2.19	1	2.19	2.91	0.1318	
C ²	0.31	1	0.31	0.41	0.5433	
残差	5.26	7	0.75			
失拟项	2.95	3	0.98	1.70	0.3045	
纯误差	2.32	4	0.58			
总和	74.76	16				

注:***差异极显著($P < 0.001$);**差异高度显著($P < 0.01$);*差异显著($P < 0.05$)。

表3 微晶纤维素制备纯度的回归模型方差分析

Table 3 Regression model analysis of variance for purity of microcrystalline cellulose

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	46.76	9	5.20	74.31	< 0.0001	***
A	35.89	1	35.89	513.29	< 0.0001	***
B	4.83	1	4.83	69.14	< 0.0001	***
C	0.025	1	0.025	0.36	0.5658	
AB	0.032	1	0.032	0.46	0.5173	
AC	0.29	1	0.29	4.18	0.0801	
BC	0.16	1	0.16	2.35	0.1689	

注:***差异极显著($P < 0.001$);**差异高度显著($P < 0.01$);*差异显著($P < 0.05$)。

2.2.3 模型的优化与验证

通过响应面优化试验结果分析,预测得到逍遥丸药渣微晶纤维素的制备工艺为:盐酸浓度6.9%,水解时间1.5h,反应温度71.5℃,最高理论预测制备得率和制备纯度分别为

88.57%和 94.15%。通过在该优化条件下进行的 5 次平行验证试验分析发现,逍遥丸药渣制得微晶纤维素的实际制备得率和制备纯度分别可达 87.43%和 94.32%,与理论预测值的

误差分别仅有 1.29%和 1.80%,说明该优化模型可靠有效。此时逍遥丸药渣微晶纤维素的聚合度为 220.58,低于商品微晶纤维素 Lova[®]PH101。

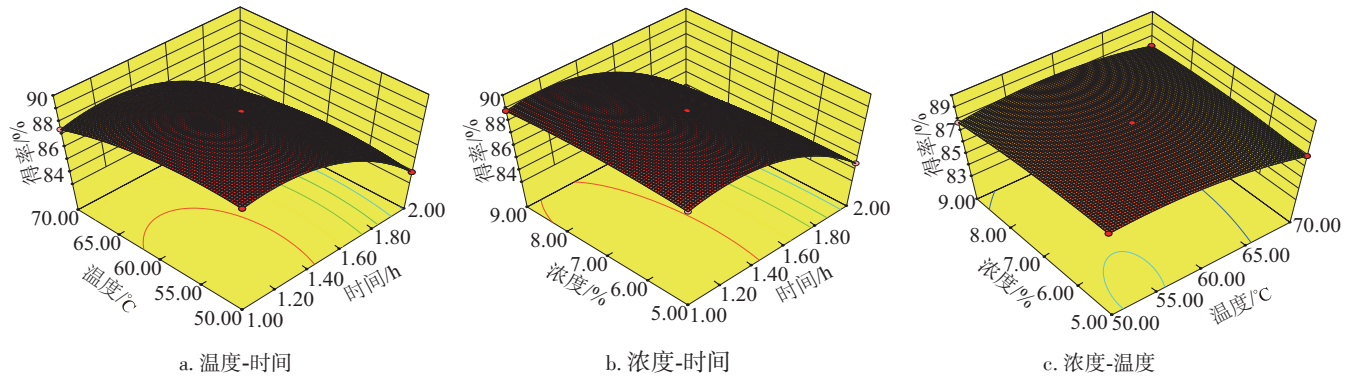


图5 各因素之间交互作用对逍遥丸药渣微晶纤维素制备得率的影响

Fig. 5 Influence of interaction of various factors on yield of microcrystalline cellulose from Chinese medicinal residue (Xiaoyao pill)

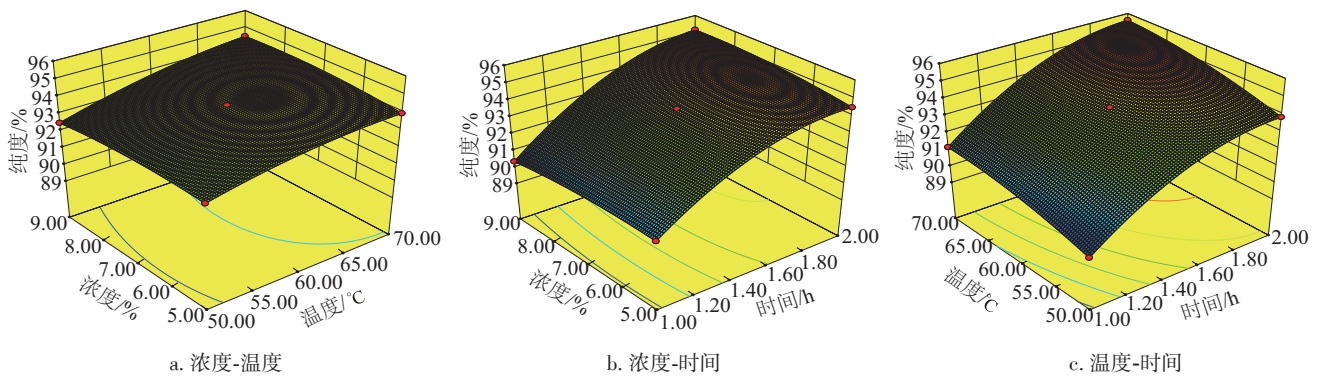


图6 各因素之间交互作用对逍遥丸药渣微晶纤维素制备纯度的影响

Fig. 6 Influence of interaction of various factors on purity of microcrystalline cellulose from Chinese medicinal residue (Xiaoyao pill)

2.3 结构表征分析

2.3.1 外观形貌分析

本文试验优化得到的 MCC 产品为近白色粉末,采用 SEM 比较形貌特征发现,逍遥丸药渣原纤维表面有木质素和半纤维素的胶结成分结合在一起,表面呈较光滑状态(图 7a);而经一定化学方法处理后制备的逍遥丸药渣粗纤维表面则存在一定程度的结构剥离现象,粗纤维表面存在若干小小孔道和一些细小的粗糙颗粒(图 7b),这是因为药渣粗纤维在提取过程中被硝酸乙醇混合液预处理,与纤维素缠绕在一起的木质素和半纤维素组分有部分残留所致^[28]。经过酸水解反应后,逍遥丸药渣粗纤维的纤维素大分子长链被破坏,纤维素非结晶区域被水解,导致样品表面变得粗糙而且疏松多孔^[29]。随着纤维素微纤丝的形成,样品颗粒的尺寸逐渐减小,呈无规则的片状堆积结构(图 7c)。这与图 7d 中商品微晶纤维素 Lova[®]PH101 的堆叠层状结构有所差异,可能是由不同原料来源和制备工艺所致^[30]。

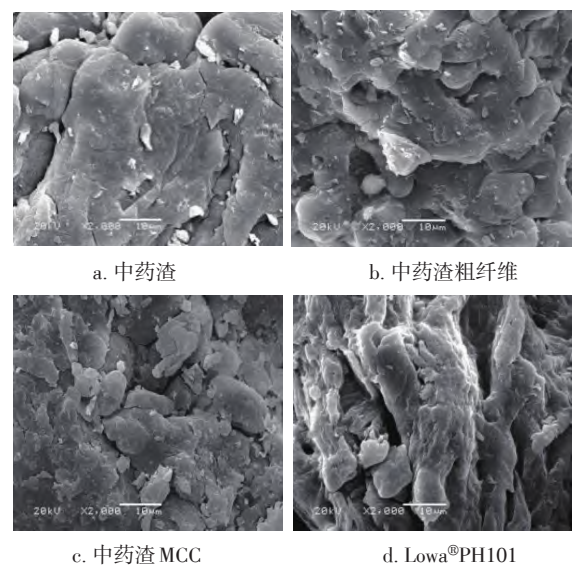


图7 中药渣原料、粗纤维、微晶纤维素和 Lova[®]PH101 样品的 SEM 图谱比较

Fig. 7 SEM images for different samples of Chinese medicine residue (Xiaoyao pill), crude fiber, microcrystalline cellulose and Lova[®]PH101

2.3.2 红外光谱分析

如图 8 所示, 逍遥丸药渣原料、粗纤维素及其 MCC 样品的峰型相似, 表明纤维素在制备过程中未发生衍生反应, 仍具有典型的纤维素结构。3410 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于纤维素中—OH 的伸缩振动^[31], 2914 cm^{-1} 处的尖峰归属于甲基、亚甲基和次甲基中 C—H 基团的伸缩振动^[32]。逍遥丸药渣原料在 1737 cm^{-1} 处的吸收峰表明原料中存在明显的木质素或半纤维素羧基酯键基团, 同时也可能是半纤维素分子的乙酰基或糖醛酸酯基团, 该峰在粗纤维和 MCC 二者样品中减弱甚至消失, 说明杂质被有效去除。

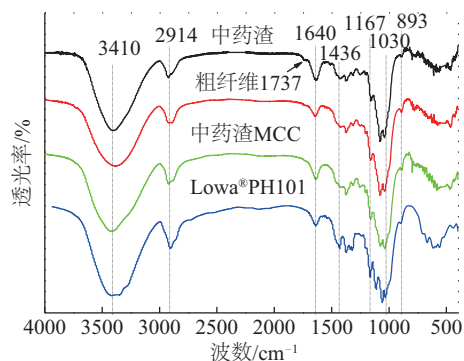


图 8 中药渣原料、粗纤维、微晶纤维素和 Lova®PH101 样品的 FT-IR 图谱比较

Fig. 8 FT-IR spectra comparison for different samples of Chinese medicine residue (Xiaoyao pill), crude fiber, microcrystalline cellulose and Lova®PH101

另一方面, 波数 1640 cm^{-1} 处有弱小吸收峰, 而且此处透光率在逍遥丸药渣 MCC 制备过程中有所降低, 表明部分半纤维素被有效去除; 酸水解后此处吸收峰又变得较为突出, 且商业微晶纤维素 Lova®PH101 在此处也有吸收峰, 说明纤维素分子和水分子发生了强烈的相互作用。1436 cm^{-1} 处的弱吸收峰归属于—CH₂ 和—OCH 相关基团的弯曲振动^[19]。1167 cm^{-1} 处的尖小吸收峰归属于 C—O 基团的伸缩振动, 1030 cm^{-1} 处的宽尖吸收峰归属于吡喃糖环中 C₁—O—C₄ 基团的不对称伸缩振动^[33]。893 cm^{-1} 处的弱吸收峰是纤维素分子的特征结构峰, 代表葡萄糖分子环状的 β -糖苷键连接; 吸收峰强度的增加说明药渣 MCC 制备过程中纤维素纯度逐步升高^[34], 结晶度增加, 与 XRD 结果一致。

2.3.3 X 射线衍射

由图 9 可知, 逍遥丸药渣原料、粗纤维、MCC 和商品 MCC (Lova®PH101) 均在 $2\theta=22^\circ$ 附近有强吸收峰, 约 $2\theta=14^\circ\sim 17^\circ$ 和 $2\theta=34^\circ$ 附近有弱峰, 属于纤维素 I 型, 说明药渣制备 MCC 过程中纤维素晶型结构未被破坏^[19]; 同时在 $2\theta=22^\circ$ 附近的衍射峰逐渐变窄变尖锐, 结晶度有所增加 (表 4)。粗纤维提取过程中由于木质素和半纤维素的去除使纤维素分子发生重排, 结晶度略有增加; 酸水解过程中 H₃O⁺ 可穿透纤维素分子的非晶态或非结晶区域, 进而促进纤维素分子的糖苷键断裂, 并最终释放单个微晶体, 使逍遥丸药渣 MCC 的相对结晶指数明显高于粗纤维样品, 与商品 Lova®PH101 的相对结晶指数接近^[35]。

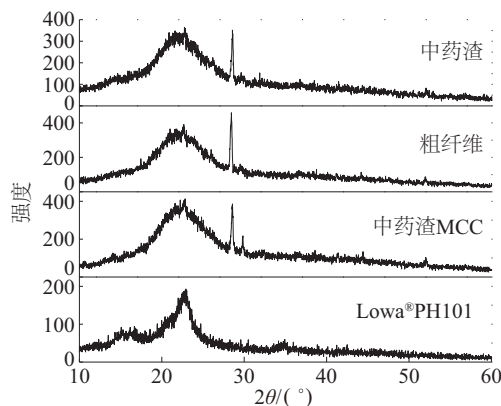


图 9 中药渣原料、粗纤维、微晶纤维素和 Lova®PH101 样品的 XRD 图谱比较

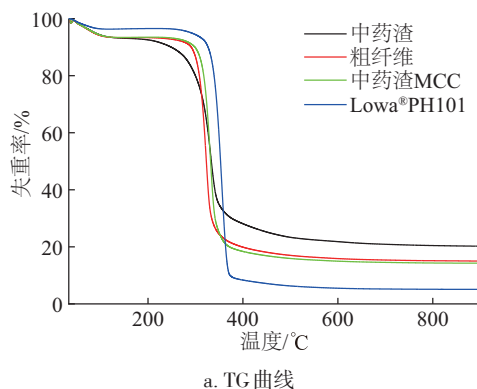
Fig. 9 XRD patterns comparison for different samples of Chinese medicine residue (Xiaoyao pill), crude fiber, microcrystalline cellulose and Lova®PH101

表 4 中药渣、粗纤维、微晶纤维素和 Lova®PH101 的结晶度
Table 4 Crystallinity of Chinese medicine residue, crude fiber, microcrystalline cellulose and Lova®PH101

样品	中药渣	粗纤维	中药渣 MCC	Lova®PH101
CrI/%	61.22	61.32	68.23	71.58

2.3.4 热学性质分析

分析图 10 可知, 逍遥丸药渣原料、粗纤维及其 MCC 试样的热重曲线较为相似, 4 个样品均在 250~400 $^\circ\text{C}$ 温度范围内失重明显^[36]。其中, 逍遥丸药渣的初始燃烧降解失重温度为 259.12 $^\circ\text{C}$, 当燃烧温度升至 332.59 $^\circ\text{C}$ 时达到最大失重速率, 失重率约为 61.17%; 粗纤维的初始燃烧降解失重温度为 286.74 $^\circ\text{C}$, 当温度升至 322.41 $^\circ\text{C}$ 时达到最大失重速率, 失重率约为 57.42%; 逍遥丸药渣 MCC 的初始燃烧降解失重温度为 299.05 $^\circ\text{C}$, 当燃烧温度升至 330.55 $^\circ\text{C}$ 时达到最大失重速率, 失重率约为 54.59%。可见逍遥丸药渣 MCC 的热稳定性明显高于逍遥丸原料及其粗纤维, 但略低于 Lova®PH101 产品的降解温度 (319.76 $^\circ\text{C}$) 和失重率 (59.74%)。另一方面, 当燃烧温度高于 400 $^\circ\text{C}$ 以上时, 4 个样品的失重率逐渐趋于平缓, 完全降解温度分别为 348.49、342.34、358.75 和 373.12 $^\circ\text{C}$, 对应的燃烧残留重量分别为 20.22%、15.01%、14.27% 和 5.09%。



a. TG 曲线

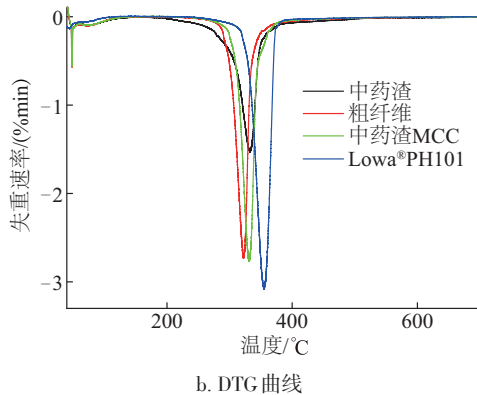


图10 中药渣原料、粗纤维、微晶纤维素和 Lova®PH101 样品的TG和DTG曲线

Fig. 10 DTG curves for different samples of Chinese medicine residue (Xiaoyao pill), crude fiber, microcrystalline cellulose and Lova®PH101

3 结 论

中药逍遥丸药渣纤维在温度 71.5 °C、盐酸浓度 6.9%、液固比 20:1 (mL/g) 的条件下水解 1.5 h 可制备得到聚合度为 220.58 的高纯度微晶纤维素,该条件下逍遥丸药渣微晶纤维素的实际得率为 34.88%,纯度为 94.32%。制备得到的逍遥丸药渣微晶纤维素产品总体呈不规则的圆棒状形态,且具有典型 I 型纤维素的分子结构特征,结晶度达到 68.32%,具有良好的热稳定性。

[参考文献]

- [1] 赵伟,袁洪友,黄艳琴,等. 中药生物质原料与药渣热解特性对比研究[J]. 太阳能学报, 2019, 40(6): 1684-1692. ZHAO W, YUAN H Y, HUANG Y Q, et al. Comparison of pyrolysis characteristics between feedstock and residue for Chinese herb medicine[J]. Acta energiae solaris sinica, 2019, 40(6): 1684-1692.
- [2] 辛善志,黄芳,刘晓焯,等. 烘焙中药渣的热解与燃烧特性及其动力学分析[J]. 化工学报, 2019, 70(8): 3142-3150. XIN S Z, HUANG F, LIU X Y, et al. Pyrolysis and combustion characteristics and kinetics of torrefied traditional Chinese medicine waste[J]. Journal of chemical industry and engineering, 2019, 70(8): 3142-3150.
- [3] 肖亮亮,丁园. 药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4668-4677. XIAO L L, DING Y. Regulation and mechanism of a dregs biochar matrix combined with maifanite on a soil-ryegrass system[J]. Environmental science, 2019, 40(10): 4668-4677.
- [4] 龙旭,郭惠,靳如意,等. 中药废弃物的资源化利用策

略[J]. 中草药, 2019, 50(7): 1505-1514.

- LONG X, GUO H, JIN R Y, et al. Strategies for energy utilization of Chinese material medica residue[J]. Chinese traditional and herbal drugs, 2019, 50(7): 1505-1514.
- [5] HAAFIZ M K, HASSAN A, ZAKARIA Z, et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue[J]. Carbohydrate polymers, 2013, 103(2): 199-125.
- [6] 任海伟,沈佳莉,牛晓倩,等. 菊芋秸秆制备微晶纤维素的工艺优化及结构表征[J]. 中国食品学报, 2018, 18(1): 119-127. REN H W, SHEN J L, NIU X Q, et al. Structural characterization and optimization of extraction of microcrystalline cellulose from *Jerusalem artichoke* stalk[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(1): 119-127.
- [7] REN H W, SHEN J L, PEI J W, et al. Characteristic microcrystalline cellulose extracted by combined acid and enzyme hydrolysis of sweet sorghum[J]. Cellulose, 2019, 26: 8367-8381.
- [8] 刘欢,王新伟,魏静,等. 胡萝卜渣微晶纤维素的制备[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(4): 135-138. LIU H, WANG X W, WEI J, et al. Preparation of microcrystalline cellulose from carrot residue[J]. Food and fermentation industries, 2011, 37(4): 135-138.
- [9] EL-SAKHAWY M, HASSAN M L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues[J]. Carbohydrate polymers, 2007, 67(1): 1-10.
- [10] MIRANDA M I G, BICA C I D, NACHTIGALL S M B, et al. Kinetic thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC-TGA and MDSC techniques[J]. Thermochemica acta, 2013, 565: 65-71.
- [11] TU W C, HALLETT J P. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Current opinion in green and sustainable chemistry, 2019, 20: 11-17.
- [12] JAHAN M S, SAEED A, HE Z, et al. Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose[J]. Cellulose, 2011, 18(2): 451-459.
- [13] KIAN L K, JAWAID M, ARIFFIN H, et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers[J]. International journal of biological macromolecules, 2017, 103: 931-940.
- [14] ZHAO T, CHEN Z Z, LIN X R, et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste[J]. Carbohydrate polymers, 2018, 184: 164-170.

- [15] TRACHE D, DONNOT A, KHIMECHE K, et al. Physicochemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres[J]. Carbohydrate polymers, 2014, 104: 223-230.
- [16] KALE R D, BANSAL P S, GORADE V G. Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose[J]. Journal of polymers and the environment, 2018, 2: 355-364.
- [17] 李帅, 谷雨, 魏登. 玉米秸秆微晶纤维素制备及其在可食膜中的应用[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(11): 123-128.
- LI S, GU Y, WEI D. Preparation of corn stalk microcrystalline cellulose and its application in edible film[J]. Food research and development, 2019, 40(11): 123-128.
- [18] GB 1886. 103—2015, 食品安全国家标准 食品添加剂微晶纤维素[S].
- GB 1886. 103—2015, National food safety standard food additive microcrystalline cellulose[S].
- [19] 沈佳莉. 不同原料制备微晶纤维素的工艺优化及其结构研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- SHEN J L. Process optimization and structure study of microcrystalline cellulose prepared from different raw materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019.
- [20] GB/T 1548—2004, 纸浆粘度的测定[S].
- GB/T 1548—2004, Pulps-determination of viscosity[S].
- [21] WANG D, SHANG S B, SONG Z Q, et al. Evaluation of microcrystalline cellulose prepared from kenaf fibers[J]. Journal of industrial & engineering chemistry, 2010, 16(1): 152-156.
- [22] KIZILTAS A, GARDNER D, HAN Y, et al. Mechanical properties of microcrystalline cellulose (MCC) filled engineering thermoplastic composites[J]. Journal of polymers and the environment, 2014, 22(3): 365-372.
- [23] ADEL A M, EL-WAHAB Z H A, IBRAHIM A A, et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties[J]. Carbohydrate polymers, 2011, 83(2): 676-687.
- [24] AKHTAR N, KANIKA J A K, GOYAL D, et al. Surfactant-assisted microwave-acid pretreatment of leaf litter biomass for enhanced enzymatic release of sugars[J]. Cellulose chemistry technology, 2016, 50(1): 127-137.
- [25] VANHATALO K, LUNDIN T, KOSKIMAKI A, et al. Microcrystalline cellulose property-structure effects in high-pressure fluidization: microfibril characteristics[J]. Journal of materials science, 2016, 51(12): 6019-6034.
- [26] 张冬丽, 程力, 顾正彪, 等. 玉米秸秆微晶纤维素的制备及其性质[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(10): 1113-1119.
- ZHANG D L, CHENG L, GU Z B, et al. Preparation and properties of microcrystalline cellulose from corn stalk[J]. Journal of food science and biotechnology, 2016, 35(10): 1113-1119.
- [27] 何晨雨, 顾正彪, 程力, 等. 马铃薯渣制备微晶纤维素的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(8): 230-234.
- HE C Y, GU Z B, CHENG L, et al. Preparation of microcrystalline cellulose from potato pulp[J]. Science and technology of food industry, 2015, 36(8): 230-234.
- [28] WANG Z H, YAO Z J, ZHOU J T, et al. Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 157: 945-952.
- [29] 曾小峰, 彭雪娇, 谈安群, 等. 柚皮微晶纤维素的制备及其结构特性研究[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(9): 98-103.
- ZENG X F, PENG X J, TAN A Q, et al. Preparation and structural properties of microcrystalline cellulose from pomelo peel[J]. Food and fermentation industries, 2016, 42(9): 98-103.
- [30] 温瑾. 海带微晶纤维素药用辅料的制备与应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- WEN J. The study of development and application of kelp microcrystalline cellulose for pharmaceutical excipient[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2012.
- [31] KASSAYE S, PANT K K, JAIN S. Synergistic effect of ionic liquid and dilute sulphuric acid in the hydrolysis of microcrystalline cellulose[J]. Fuel processing technology, 2016, 148: 289-294.
- [32] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 163-213.
- YANG S H. Chemistry of plant fibre[M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2005: 163-213.
- [33] XIANG L Y, MOHAMMED M A P, BAHARUDDIN A S. Characterisation of microcrystalline cellulose from oil palm fibres for food applications[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 148: 11-20.
- [34] NADUPARAMBATH S, JINITHA T V, SHANIBA V, et al. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells[J]. Carbohydrate polymers, 2017: 180: 13-20.
- [35] 李克贤. 近临界水中蔗渣微晶纤维素的制备工艺及性质研究[D]. 南宁: 广西师范学院, 2011.
- LI K X. Study on preparation and properties of bagasse microcrystalline cellulose in near-critical water[D].

Nanning: Guangxi Normal University, 2011.

- [36] 王文钊. 纤维素热重分析及热解动力学研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.

WANG W Z. Study on thermogravimetric analysis and pyrolysis kinetics of cellulose[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.

OPTIMIZATION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE PREPARATION FROM CHINESE HERB RESIDUES AND STRUCTURE CHARACTERIZATION

Ren Haiwei^{1,4}, Xing Xueye¹, Zhou Qifen¹, Wang Zhiye², Zhang Bingyun¹, Shen Jiali¹

(1. School of Life Sciences and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Institute of Biology, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

3. Key Laboratory of Complementary Energy Supply System for Biomass and Solar Energy in Gansu Province, Lanzhou 730050, China;

4. Western Energy and Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Chinese herb residue (CHR) was used as a feedstock to prepare microcrystalline cellulose (MCC). Response surface methodology (RSM) was used to optimize the MCC purity and yield in terms of processing parameters. The RSM optimization results showed that the highest MCC purity of 94.32% was achieved with L/S ratio 20:1 (mL/g), 1.5 h, hydrochloric acid concentration 6.9% and temperature 71.5 °C, which accompanied by the MCC yield of 34.88%. The polymerization degree of such MCC reached 220.58. The SEM, FTIR and XRD analyses indicated that the CHR-derived MCC possessed irregular flaky pile morphology and crystal/molecular structures of typical cellulose I with the degree of crystallinity of 68.32%. Thermogravimetric analysis showed that the MCC had good thermal stability and could be used as bio-based materials for high-end applications.

Keywords: X-ray diffraction; scanning electron microscopy; thermogravimetric analysis; Fourier transform infrared spectrum; Chinese herb residue; response surface methodology; microcrystalline cellulose