

麻类纤维的纤维素和木质素的定量分析

欧阳曙 陈立章 孙艳芳

(株州苧麻纺织印染厂)

【摘要】 本文探讨了麻类纤维的真纤维素和木质素的定量程序是酸性洗涤剂除去试料中的非细胞壁成份及其细胞壁中的半纤维素, 然后用 72% H_2SO_4 水解, 蒽酮试剂比色定量水解液中葡萄糖, 求算真纤维素, 从 72% H_2SO_4 不溶组分测定木质素。本方法操作简便快速, 费用低, 数据的重现性好。

麻类纤维, 有栽培麻和野生麻多种, 它们是纺织工业的大宗原料。从纺织工业的要求出发, 希望麻中纤维素含量高, 木质素含量低。常简称植物纤维细胞壁中的纤维素及伴生成分木质素和半纤维素为植物体内的“三素”, 其中纤维素含量最高, 它的化学结构是由 D-葡萄糖单元连接而成的直链型高分子。纤维素的定量方法很多, 如硝酸乙醇法^[1]、氯化法^[1]、乙醇胺法^[1]等等, 但由于这些测定方法不可避免地包含部分非纤维素物质, 所以同一试料用不同的方法测定, 所得的结果也是不同的。近年来, Van Soest 的酸性洗涤剂法^[7]正逐步为人们所采用。

木质素沉积于细胞壁上, 它主要由对羟基苯丙烷、邻甲氧基苯丙烷、4-羟基-3, 5-二甲氧基苯丙烷构成的三维网状高分子化合物。根据木质素特有的基团进行定量分析的方法有氯价法^[9]、荧光分析法^[2]、紫外分光光度法^[8,9]、红外光谱定量法和同位素标记法^[10]等等。但随植物种类不同, 木质素的化学组成也不一样。当对三种苯丙烷衍生物的构成比例尚不明瞭时, 或共存的其它物质中有同样的基团存在, 应用这些方法很难得到准确的数据。目前最常应用的仍是经典的 Klason 法^[11]。

本文综合了 Van Soest 酸性洗涤剂法和浓酸水解定糖法^[12,13], 测定麻类纤维的真纤维素和木质素的含量。

一、材料和方法

1. 材料

取具有代表性的麻束, 粉碎后经 40 目过筛, 或剪成 1.5mm 以下的细碎试料, 充分混匀, 贮于具有磨口塞的广口瓶中备用。

2. 仪器

721-3 型分光光度计, 手提式高压蒸汽消毒器。

3. 试剂

(1) 酸性洗涤剂: 将 20 克十六烷基三甲基溴化铵加热溶解于 0.5 摩尔/升 H_2SO_4 中, 冬季保存时会析出, 需加热溶解后再使用。

(2) 72% H_2SO_4 : 20℃ 比重为 1.63。

(3) 蒽酮试剂: 将蒽酮 0.2 克在冷水冷却下溶于 100ml 硫酸(95ml 浓硫酸与 5ml 水混合, 冷却至室温)中, 边冷却, 边将溶液加入 20ml 水中, 当日配制使用。在 4℃ 下可放置 5~7 天。

(4) 葡萄糖标准溶液: 精确称取分析纯葡萄糖(预先在 105℃ 干燥至恒重)约 250mg, 用蒸馏水溶解, 加入约 0.2 克苯甲酸防腐, 定容至 1000ml, 置冰箱保存, 根据需要可稀释为各种浓度的标准溶液。

4. 分析方法

(1) 精确称取绝干试料约 1~1.2 克(W₁) 置于 100ml 碘瓶中, 加 60ml 酸性洗涤剂, 于

消毒器中用0.04MPa 蒸汽压力抽提 40 分钟, 用 3 号砂芯滤器过滤, 水洗 4~5 次, 丙酮洗 2~3 次, 获得滤渣为酸性洗涤剂纤维 (acid-detergent fiber, 简称 ADF)。

(2) 将 ADF 移入 150ml 高型烧杯中, 加入 72% H₂SO₄ 15ml, 20℃ 水解 4 小时(或 10~15℃ 16~20 小时), 加水 100ml, 室温过夜, 3 号砂芯漏斗过滤, 水洗至最后滤液 pH6.5, 将滤液合并为 ADF 浓酸水解液, 滤渣为 ADF 浓酸不溶组分。

(3) 将 ADF 浓酸水解液定容至 200ml, 再稀释 20 倍, 取稀释液 1ml, 沿管壁慢慢加入到置于冰水浴含 5ml 蒽酮试剂的带塞试管中, 随后在沸水浴中保温 10 分钟, 用示差分光光度法于 620nm 测定吸光度 A 值, 由葡萄糖量计算纤维素含量。

(4) 将 ADF 浓酸不溶组分于 105℃ 烘干, 由称重 (W₂) 换算为木质素含量。

(5) 含量计算: 设葡萄糖标准溶液浓度为 C_标, 吸光度 A_标, 参比溶液浓度 C_参, 试液浓度 C_试, 吸光度 A_试, 浓度均按微克/毫升 (μg/ml) 计, 应用算法计算:

$$C_{试} = [(C_{标} - C_{参}) A_{试} / A_{标}] + C_{参}$$

$$\text{纤维素}(\%) =$$

$$\frac{C_{试} \times \text{ADF 水解液毫升数} \times \text{稀释倍数}}{W_1(\text{克}) \times 10^6}$$

$$\times 100 \times 0.9$$

$$\text{木质素}(\%) = (W_2 / W_1) \times 100$$

二、结果与分析

据 Van Soest 等提出的牧草营养价值鉴定的新定量法, 将试料用酸性洗涤剂溶液进行处理, 提取后的残渣称为酸性洗涤剂纤维 (ADF)。作者证明 ADF 是由纤维素和木质素组成, 试料中的细胞内容物以及细胞壁中可被稀酸水解的半纤维素等等均已被除去^[7]。由 ADF 浓酸水解液应用蒽酮试剂定量葡萄糖, 可直接求算真纤维素量^[8]。按本定量程序对几种麻类纤维, 用同一试料进行多次测定, 所得

的数据具有良好的重现性和精确度, 真纤维素测定值的标准偏差为 1 以下, 变异系数基本不超过 2%(见表 1)。

表 1 几种麻纤维的定量分析

分析项目* 试料	真纤维素			木质素 平均值 (%)
	平均值 (%)	标准偏差 (S)	变异系数 (CV%)	
黄麻	51.38	0.36	0.70	12.45
洋麻	52.45	0.41	0.78	8.80
罗布麻	60.78	0.57	0.94	20.29
大麻	60.68	0.95	1.56	6.38

* 每一试样均按 6 次重复测定数据计算

为了验证本方法的准确性, 以苧麻品种黄壳早的生苧麻纤维为试料, 分别按“苧麻主要化学成份系统定量分析”(方法 I)^[4]和本定量程序(方法 II)进行真纤维素和木质素的含量测定, 两种方法的测定值基本一致(见表 2), 证明本方法是准确而有效的。

表 2 测定生苧麻黄壳早品种的真纤维素和木质素比较

真纤维素平均值(%)		木质素平均值(%)	
方法 I	方法 II	方法 I	方法 II
73.48	73.56	1.59	1.47

应用蒽酮试剂直接定量水解液中葡萄糖含量, 无需将纤维素彻底水解成单糖, 基本原理是在浓硫酸溶液中, 葡萄糖生成 5-羟甲基糠醛, 与蒽酮试剂反应生成特异性的蓝绿色化合物, 本文是按 Trevelyan 的改良法^[4]而进行的。

笔者曾试图应用定量还原糖的显色剂 3,5-二硝基水杨酸试剂^[5]定量麻类纤维素浓酸水解液中葡萄糖, 但得到的产率仅为 40~50%。

蒽酮试剂对葡萄糖的显色十分专一, 果糖、甘露糖和戊糖虽于反应初期也呈蓝绿色, 但显色程度仅为等量葡萄糖的 10%, 并很快褪色, 氨基糖不发生反应, 蛋白质和氨基酸的影响也不大。因此, 这些物质在水解液中即使

有少量的存在,对于测定葡萄糖几乎没有影响^[15]。纤维素水解时,每个糖单元增加一个水分子,所以换算时需乘以系数0.9。

本定量程序用酸性洗涤剂进行试料的前处理,再对其残渣ADF进行72% H_2SO_4 水解,我们称这样测得的木质素为“ADF—木质素”。实际上用经典的Klason法的定量值,即“Klason木质素”和本方法的定量值几乎没有差异。

本定量程序与标准Klason法相同之处:

一是都没有把酸溶木质素计算在内,因此若试样中含有相当量的酸溶木质素,两种方法都不适应;二是这种测得的木质素可能含有相当量的无机物,若能减去其中灰份重量,再计算木质素有机质含量,似乎更合理些;三是这种分离出的木质素并不纯净,尤其是通过激烈的化学处理,其化学结构与物理性质可能与试料原本木质素有着显著的差异。

三、结 语

本定量程序综合应用了酸性洗涤剂法和浓酸水解定糖法测定真纤维素和木质素,操作简便快速,数据的重现性好,设备简单,可一次进行多个样品的处理,条件容易控制。本定量程序亦可推广于其他纺织或造纸用的植物纤维原料的分析测定。

收稿日期:1989年6月28日。

参 考 资 料

- [1] 广州轻工业学校等:《制浆造纸分析与检验》,p.9~34,轻工业出版社,1983。
- [2] 刘云等:《中国造纸》,6(6)19~24,1987。
- [3] 徐文玉等:《华侨大学学报》,7(3)321~328,1986。
- [4] 欧阳曙等:《苧麻主要化学成份系统定量分析》鉴定会资料,湖南省纺织工业厅,1988。
- [5] 北京大学生物化学教研室:《生物化学实验指导》,p.22~24,高等教育出版社,1984。
- [6] 湖南省苧麻纺织工业研究所等:《苧麻纤维伴生物分析方法改进》,1981。
- [7] Van Soest, P. J. et al.:《J. A. O. A. C.》,50(1):50~55,1967。
- [8] Jansheker, H. et al.:《Anal. Chim. Acta.》130:81,1981。
- [9] Jansheker, H. et al.:《Arch. Microbiol.》,132:14,1982。
- [10] Ronald, L. et al.:《In Lignin Biodegradation》(T. K. Kirk, et al. eds.), CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida, 2:6, 1980。
- [11] Effland, M. J.,《Tappi》,60,143,1977。
- [12] Waksman, S. A. et al.:《Indust. and Engin. Chem.(Anal)》,2:167~173,1930。
- [13] Rosenberg, S. L.:《Developments in Industrial Microbiol》,20:133,1979。
- [14] Trevelyan, W. E. et al.:《Biochem. J.》,50,298,1952。
- [15] Brink, R. H. et al.:《Soil Sci》,86:157,1960。