

不同热解温度下杜仲枝粗木醋液抗氧化及 抑菌活性研究和成分分析

胡瑞瑞^{1,2,3}, 朱铭强^{1,2,*}, 梁 军¹, 苏印泉²

(1. 中国林业科学研究院, 北京 100091; 2. 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨陵 712100; 3. 江西环境工程职业学院, 江西 赣州 341000)

摘 要:以杜仲叶林栽培模式枝木为原料,在不同热解温度下制备木醋液,分别记为 DC550、DC650、DC750、DC850、DC950。测定 5 组木醋液的部分理化指标、总酚含量、抗氧化活性和抑菌活性。结果表明:5 组木醋液的理化指标和总酚含量存在显著差异,DC550 的总酚含量最大(666.80 mg·g⁻¹);对 DPPH·、ABTS· 自由基清除能力均弱于抗坏血酸(Vc),大小顺序为 Vc>DC550>DC750>DC850>DC650>DC950;对供试菌种均有抑制作用,且差异较显著,其中 DC550 的抑菌能力最强,对植物病原菌的 EC₅₀ 为 0.77~1.52 mg·g⁻¹。通过 GC-MS 检出有较高抑菌和抗氧化活性的 DC550 共含化合物 33 种。

关键词:杜仲枝;粗木醋液;理化指标;抗氧化活性;抑菌活性;化合物

中图分类号:S713 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2016)06-0220-07

Antioxidant and Antimicrobial Activities and Component Analysis of Crude Pyroligneous Acids of *Eucommia ulmoides* Branch Made at Different Temperatures

HU Rui-rui^{1,2,3}, ZHU Ming-qiang^{1,2,*}, LIANG Jun¹, SU Yin-quan²

(1. Chinese Academy of Forestry Sciences, Beijing 100091, China; 2. College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. Jiangxi Environmental Engineering Vocational College, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: *Eucommia ulmoides* (EU) branches were pyrolyzed to prepare the crude pyroligneous acid at different pyrolytic temperatures, which were recorded as DC550, DC650, DC750, DC850, DC950, respectively. The total phenol content, antioxidant activity and antimicrobial activity of the crude pyroligneous acid from EU branches were comprehensively investigated. The results showed that the physicochemical indicators and phenol content had significant differences, and the total phenol content in DC550 was in maximum value (666.80 mg·g⁻¹). Meanwhile, the scavenging activities of pyroligneous acid on DPPH and ABTS free radicals in DC550 exhibited the strongest antimicrobial activities among 5 groups and the range of EC₅₀ to plant pathogens was 0.77—1.52 mg·g⁻¹. Moreover, the DC550 (higher antimicrobial and antioxidant activity) contained about 33 kinds of compounds detected by GC-MS.

Key words: *Eucommia ulmoides* branch; crude pyroligneous acid; physical-chemical indicator; antioxidant activity; antimicrobial activity; compound

木醋酸(pyroligneous acid)是将木材或木屑在高温碳化过程中产生的废烟气,经冷凝、分离所得的有酸味和烟熏味的有机混合物,含有酚类、酸类和酮

类等近 200 余种有机化合物^[1-3]。近年国内外学者就木醋液的理化性质、所含成分及实际应用进行大量研究。将苦杏壳木醋液进行处理并通过 GC-MS

收稿日期:2016-04-15 修回日期:2016-08-09

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(201503135-18);榆林市科技计划项目(2014cxy-03);中国青少年科技创新奖励基金支持项目(10900-A189021502);陕西省日元贷款项目(K332020023)。

作者简介:胡瑞瑞,女,硕士,研究方向:植物资源利用。E-mail:huruirui1987@126.com

*通信作者:朱铭强,男,博士,研究方向:植物资源化学。E-mail:zmqsx@nwsuaf.edu.cn

分析表明有机酸类和多酚类化合物含量占总有机物的 70%^[4];稻壳木醋液与稻壳活性炭混用可以提高水稻的抗氧化能力和营养质量^[5];胡瑞瑞^[6]等研究表明,供试 3 组处理木醋液均有不同程度的抗氧化和抑菌活性。易允喻^[7]等用不同温度、pH、紫外光和微波加热处理苦杏壳木醋液,得出其抑菌效果基本稳定不变;此外,木醋液的性能因木材种类、干馏温度、精制工艺等的不同而异^[8-9]。

杜仲(*Eucommia ulmoides*, EU)为单科单属单种植物,在中国一直用作上等药材,同时是很有实用价值的橡胶等工业原料树种。杜仲叶林栽培模式将高大乔木改为灌木,具有“当年栽植,当年收益;一次栽植,年年收益”的特点^[10]。定植后 3 a 开始,每年大约生产干皮 7.5 t·hm⁻²,木材 22.5 t·hm⁻²,干叶 15.0 t·hm⁻²,叶林模式广泛培植可生产丰富的生物质资源,尤其杜仲叶林枝木组织致密、硬度高^[11]。国内学者曾利用杜仲枝从 90~520℃分温度段制备木醋液,并对其进行了成分分析和抑菌活性的研究^[12],但 550℃以上高温下制备不同终止温度的研究尚无报道。本研究通过热解杜仲枝,控制不同的终止温度^[13],收集得到 5 组粗木醋液,分析并比较其总酚含量、清除自由基能力及抑菌活性的差异,为开发木醋液作为抗氧化剂和天然杀菌、防腐剂提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

试验材料取自西北农林科技大学中日杜仲研究所杜仲叶林栽培模式种植基地(34°12′N, 108°07′E),种植株行距为 1.0 m×0.5 m, 20 000 株·hm⁻²,树龄 26 a,将平茬后一年生枝条,在 10 月中旬去皮后阴干,枝条粗度 1~3 cm,粉碎至 20 目。经检测杜仲叶林木材含纤维素 45.12%,半纤维素 22.94%,木质素 26.29%;元素分析表明含 C 45.41%,N 0.25%,S 0.13%,H 7.03%,O 47.17%。

试验试剂:抗坏血酸、DPPH·(1,1-二苯基-2-苦基苯肼自由基)、ABTS(2,2-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸))、NaCl、K₂S₂O₈ 等均为分析纯;活性炭(西北农林科技大学陕西省经济植物资源开发与利用重点实验室提供,比表面积为 716.6 m²·g⁻¹,粒度 120 目);微生物菌群(西北农林科技大学资源与环境学院微生物实验室提供)。

试验仪器:木醋液由本研究团队发明的一种活性炭、木醋液、焦油及木煤气联产装置制备(专利号: ZL201310090213.3, ZL201320128700.X 和 ZL201320129916.8)^[14-16],该设备主要由蒸汽发生

装置、高温热解反应装置、集成式冷凝装置组成,各装置依次相互连通。其中,集成式冷凝装置由冷凝物收集器和不可冷凝气体收集器组成。R-50 旋转蒸发仪(上海申生科技有限公司产品);UV-1800 分光光度计(Shimadzu Suzhou Instruments Mfg. Co. Ltd);YXQ-LS-100SⅡ立式压力蒸汽灭菌器;SPX-300B 生化培养箱;AIRTECH 型超净工作台;密度瓶;PB-10 酸度计(德国赛多利斯集团);WYT-4 手持糖度计。

1.2 研究方法

1.2.1 木醋液的制取 将 500 g 杜仲木屑加入回转炉中,以 10℃·min⁻¹的速度升温,通入少量水蒸气,分别在保留温度为 550、650、750、850℃与 950℃,保留时间 2 h,利用集成式冷凝装置收集木醋液,静置分层后取其上清液,对上清液进行减压蒸馏,除去大量水分后静置 90 d,虹吸中层液体^[2],密封于棕色瓶中,做好标记,供试验用。

1.2.2 木醋液的基本参数 不同终止温度下收集的木醋液的 pH 值用酸度计测定;有机酸含量用 0.1 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液滴定,用乙酸的百分含量表示^[17]。

1.2.3 测定总酚含量 参考金莹^[18]等方法,选用 Folin-酚法测定总酚含量并加以改进:取 0.1 mL 样品稀释液,加 8 mL 蒸馏水、0.5 mL Folin-酚,最后加 4 mL 7.5% Na₂CO₃ 溶液,75℃水浴加热 15 min,冷却,765 nm 下测定吸光值。类似于上述步骤,用浓度范围为 0.002~0.010 mg·mL⁻¹的没食子酸作标准曲线,得线性方程: $y = 3.7814x - 0.1112$, $R^2 = 0.9914$ 。

1.2.4 抗氧化试验 1)清除 DPPH·自由基^[19-20] 向 2 mL 0.1 mmol·L⁻¹ DPPH 无水乙醇溶液中加入 2 mL 不同浓度(0.062 5~0.500 0 mg·mL⁻¹)的样品,避光放置 20 min,在 517 nm 下测定吸光值 A₁'。同时测定 2 mL 乙醇溶液和 2 mL DPPH 组成的混合液的吸光值 A₀'。

$$\text{DPPH} \cdot \text{清除率}/\% = (A_0' - A_1') / A_0' \times 100 \quad (1)$$

2)清除 ABTS·自由基 根据 A. Torazzo^[21] 等方法,向 2.5 mL 7 mmol·L⁻¹的 ABTS⁺反应液中加入 1.5 mL 不同浓度(0.062 5~0.500 0 mg·mL⁻¹)的样品稀释液,室温放置 10 min,在 734 nm 下测定吸光值 A₁'。同时测定 2.5 mL ABTS⁺反应液和 1.5 mL 乙醇混合液的吸光值 A₀'。

$$\text{ABTS} \cdot \text{清除率}/\% = (A_0' - A_1') / A_0' \times 100 \quad (2)$$

1.2.5 抑菌试验 1)对细菌和霉菌的抑制能力通过滤纸片法^[22]测量二者的抑菌圈直径。在无菌条件下,吸 0.1 mL 菌悬液或孢子悬液均匀涂布在

PDA 培养基上,将半径为 3 mm 的滤纸片分别置于上述收集的 5 组粗木醋液中浸湿,贴试管内壁停留后等距离放置在接有不同供试菌的培养基中,每处理重复 3 次。细菌 28℃ 培养 28 h,霉菌 28℃ 培养 36 h。培养结束后,检测各皿抑菌圈的直径。

2)木醋液对植物病原菌的抑制效果通过测试菌丝生长速度法^[23]。用打孔器在活化一周的供试菌培养基上打取半径 3 mm 的菌饼,以无菌水作对照。吸取熔化并冷却至 50℃ 的 PDA 培养基 9 mL 于培养皿中,然后在每一培养皿中加入不同终止温度木醋液 1 mL,摇匀,待冷却凝固后接入菌饼。在 28℃ 培养箱中培养 72 h 后,取出、测其菌落直径,每处理重复 3 次,取其平均值。

3)木醋液半抑菌浓度(EC_{50})测定:将 5 组木醋液各进行 5 次倍半稀释,以无菌水作对照并按上述测对植物病原菌抑制率的方法测菌落直径,进而求出毒力回归方程和 EC_{50} 值^[24]。

试验菌种均由西北农林科技大学资源环境学院微生物实验室提供,试验中所用工具和培养基等材料均在 YXQ-LS-100S II 立式压力蒸汽灭菌器进行灭菌,所有无菌操作在超净工作台上完成;接菌后放入 SPX-300B 生化培养箱中进行培养。

1.2.6 GC-MS 分析最优条件下制备的木醋液化学成分

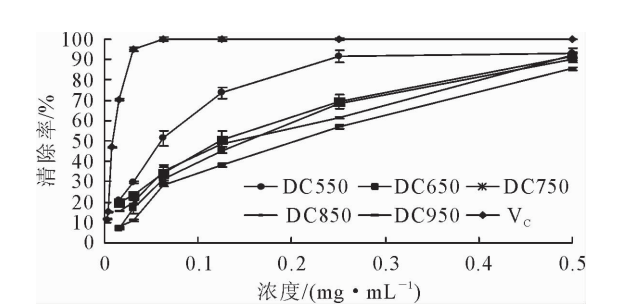
1.2.6.1 样品的处理 取性能最优的木醋液

表 1 5 组木醋液的理化性质和总酚含量

Table 1 Physicochemical prorerties and total phenolic content of 5 groups of crude pyrolygneous acid of EU branches collected at different temperatures

木醋液	密度 /(g·cm ⁻³)	pH 值(25℃)	有机酸含量 /%	总酚含量 /(mg·g ⁻¹)
DC550	1.05±0.001a	2.40±0.005e	7.16±0.14a	666.80±4.59a
DC650	1.01±0.002c	3.30±0.002b	2.29±2.29d	244.19±2.36c
DC750	1.03±0.002b	2.74±0.006d	5.77±0.07b	457.99±82.14b
DC850	1.03±0.029b	3.41±0.006a	3.08±0.15c	274.82±59.58c
DC950	1.02±0.004c	2.98±0.006c	2.30±0.07d	259.65±1.16c

注:DC550、DC650、DC750、DC850 与 DC950 分别在 550、650、750、850℃ 与 950℃ 下所收集粗木醋液。下同。



注:Vc 指抗坏血酸,下同。

图 1 不同温度杜仲枝粗木醋液、Vc 对 DPPH· 的清除活性

Fig.1 Scavenging activity of crude pyrolygneous acid and Vc on DPPH free radical

(DC550)20 mL,用 6 mL 乙醚萃取 6 次,真空回收乙醚,制成 GC-MS 测定样品^[12]。

1.2.6.2 气相色谱条件 采用 DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱温为 40℃,恒温 2 min 后,以 5.0℃·min⁻¹ 速率升温到 300℃。进样量为 1 μL,载气(氮)的流速为 1 mL·min⁻¹。质谱标准库:NIST 库。

1.2.7 数据处理 采用 Microsoft Excel 2007 软件进行数据处理后,应用 SPSS16.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 木醋液的化学成分与主要性质

5 组粗提木醋液的部分理化指标存在差异性,其中,DC550 的密度与其他组相比差异显著($P<0.05$);DC550pH 最小,DC850pH 最大;DC550 有机酸含量(7.16%)最高,DC650、DC950 有机酸含量相当且最低,分别为 2.29%、2.30%。用 Folin-酚法测定不同温度收集的杜仲枝粗木醋液的总酚含量(表 1)表明,DC550 总酚含量最大(666.80 mg·g⁻¹),与其他 4 组相比差异显著。

2.2 不同温度杜仲枝粗木醋液抗氧化性

2.2.1 清除 DPPH· 自由基活性 5 组粗木醋液对 DPPH· 均有不同程度的清除能力顺序为 Vc>DC550>DC750>DC850>DC650>DC950,即 5 组木醋液的清除率均低于 Vc(图 1)。

2.2.2 清除 ABTS· 自由基活性 各被测物对 ABTS· 的清除能力与其浓度呈正相关;当浓度范围为 0.25~0.50 mg·g⁻¹时,DC550、DC750 与 Vc 对 ABTS· 的清除能力无差异,且将 ABTS· 完全清除。在 0.0~0.5 mg·g⁻¹ 浓度范围内,各被测物的清除能力仍是 Vc 最强,DC550 紧随其后,DC650、DC950 清除能力最弱(图 2)。

2.3 不同温度杜仲枝粗木醋液的抑菌试验

2.3.1 对细菌的抑制效果 不同温度下热解得到的杜仲枝粗木醋液分别对 5 组指示细菌的抑菌效果试验表明,5 组木醋液对细菌都存在不同程度的抑制效果,随着热解温度的升高,木醋液的抑菌能力减

弱,抑菌能力大小顺序为 DC550>DC750>DC850>DC950>DC650,5 组木醋液对大肠杆菌和枯草杆菌的抑制作用具显著差异(表 2)。

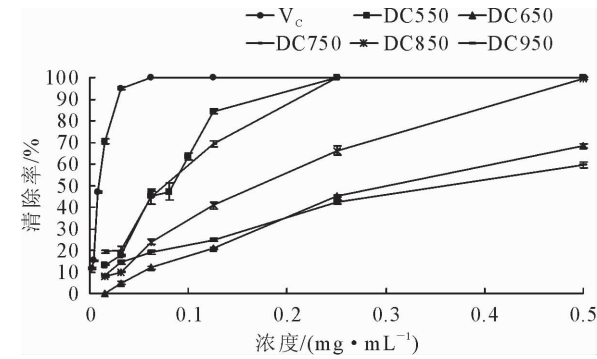


图 2 不同温度杜仲枝粗木醋液、Vc 对 ABTS· 的清除活性
Fig.2 Scavenging activity of crude pyroligneous acid and Vc on ABTS free radical

2.3.2 对霉菌的抑制效果 5 种供试霉菌均不同程度受 5 组粗木醋液的抑制(表 3),除 DC950 对毛霉的

抑制能力强于 DC750 外,5 组木醋液对供试霉菌的抑制能力的强弱顺序与对细菌的抑制顺序相同;对青霉和里氏木霉的抑制效果显著,且 5 组粗木醋液对青霉、里氏木霉和绿木霉的抑制能力差异显著。

2.3.3 对植物病原菌的抑制效果 5 组木醋液对 5 种供试植物病原菌均有抑制能力,且差异显著,其中,DC550 对油菜菌核、杨树溃疡、黄瓜黄萎 3 种病原菌的 EC_{50} 最小,葡萄炭疽、梨黑星植物病原菌受 DC750 的抑制作用最强,即对应 EC_{50} 最小,DC550、DC750 的 EC_{50} 值仅为 DC650、DC950 的 1/2(表 4)。

2.4 不同温度杜仲枝粗木醋液的抗氧化性
以抑菌能力最优和其他性能最佳的木醋液 DC550 为处理对象,进行 GC-MS 检测分析,结果(表 5)可知,DC550 共检出 33 种化合物,占整个出峰面积的 96.79%。酚类物质共有 16 种,含量最多,为 74.48%;其中 2,6-二甲氧基苯酚含量最高,为 27.52%;酮类共有 7 种,含量为 10.76%,主要成

表 2 不同温度杜仲枝粗木醋液对细菌的抑制效果分析

木醋液	抑菌圈直径/mm				
	金黄色葡萄球菌 (<i>S. aureus</i>)	大肠杆菌 (<i>E. coli</i>)	杀螟杆菌 (<i>B. cereus</i>)	产气杆菌 (<i>E. aerogenes</i>)	枯草杆菌 (<i>B. subtilis</i>)
DC550	19.64±1.50a	22.60±1.80a	22.55±2.95a	21.05±0.45a	24.35±0.85a
DC650	14.37±1.02b	11.70±1.30c	10.60±1.00c	11.85±1.35c	10.50±0.10c
DC750	16.35±1.02b	16.35±0.55b	14.20±0.66b	17.55±1.45b	20.55±0.65b
DC850	15.90±0.40b	13.55±0.55c	13.80±0.20b	12.15±1.55b	11.05±0.85c
DC950	15.03±1.29b	9.35±1.35d	13.27±1.08bc	12.10±1.65b	8.80±0.70d

注:不同字母表示差异显著性($P<0.05$),下同。

表 3 不同温度杜仲枝粗木醋液对霉菌的抑制效果分析

木醋液	抑菌圈直径/mm				
	青霉 (<i>Pseudomons</i> sp.)	绿木霉 (<i>T. viride</i>)	总状毛霉 (<i>M. racemosus</i>)	黑曲霉 (<i>A. niger</i>)	里氏木霉 (<i>Trichoderma reesei</i>)
DC550	17.05±0.85a	12.32±0.14a	12.57±1.36a	11.03±1.50a	19.55±0.51a
DC650	8.45±0.05d	7.59±0.24d	7.37±0.45c	8.53±0.31b	9.77±0.25c
DC750	11.27±0.71b	9.10±0.20b	10.83±0.93ab	10.80±0.70a	12.95±0.47b
DC850	9.95±0.850c	8.60±0.26c	9.49±0.54b	9.83±0.35ab	10.79±1.66c
DC950	9.70±0.70cd	8.00±0.10d	11.03±1.16ab	9.10±0.10b	10.23±1.15c

表 4 不同温度杜仲枝粗木醋液对植物病原菌的 EC_{50} 值

木醋液	$EC_{50}/(mg\cdot mL^{-1})$				
	油菜菌核 (<i>Dothiorella gregaria</i>)	葡萄炭疽 (<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>)	梨黑星 (<i>Venturia pyrina</i>)	杨树溃疡 (<i>Sclerotinia cerealis</i>)	黄瓜黄萎 (<i>Cucumis dahliae</i>)
DC550	1.17±0.13e	1.52±0.04d	0.97±0.06d	0.89±0.05e	0.80±0.03e
DC650	2.45±0.11a	2.88±0.06a	1.79±0.06b	2.51±0.04b	2.75±0.05a
DC750	1.75±1.07c	1.26±0.06e	0.86±0.05e	1.48±0.03d	1.47±0.05d
DC850	1.53±0.05d	2.10±0.06c	1.38±0.03c	2.10±0.04c	1.84±0.05c
DC950	2.17±0.06b	2.47±0.06b	1.92±0.03a	2.87±0.04a	2.25±0.06b

表 5 DC550 所含化合物及其含量
Table 5 Constituents and relative contents of DC550

序号	保留时间/min	化合物名称	分子量	分子式	相对含量/%
1	4.56	2-甲基-3-戊烯醇	100.09	C ₆ H ₁₂ O	0.14
2	8.12	苯酚	94.04	C ₆ H ₁₁ O	0.21
3	8.81	3-甲基-2-羟基-2-环戊烯酮	112.05	C ₆ H ₈ O ₂	3.73
4	9.10	3-甲基-1,2-环戊二酮	112.05	C ₆ H ₈ O ₂	0.99
5	9.96	乙烯基环戊醇	126.10	C ₆ H ₁₀ O	0.14
6	10.39	2-甲氧基苯酚	124.05	C ₇ H ₁₄	0.59
7	11.07	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯酮	126.07	C ₆ H ₆ O ₂	1.23
8	11.72	4-甲基-5-羟甲基咪唑	112.06	C ₅ H ₈ N ₂ O	0.18
9	12.84	2-甲氧基-4-甲基苯酚	138.16	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.65
10	13.28	1,4;3,6-双脱水-α-d-吡喃葡萄糖	144.04	C ₆ H ₈ O ₄	0.46
11	13.69	邻苯二酚	110.03	C ₆ H ₁₀ O ₂	4.67
12	14.66	3-甲氧基-邻苯二酚	140.05	C ₇ H ₈ O ₃	9.65
13	16.34	4-甲氧基-邻苯二酚	139.13	C ₇ H ₈ O ₃	0.59
14	16.45	2,6-二甲氧基苯酚	154.06	C ₈ H ₁₀ O ₃	27.52
15	17.70	2-羟基-4-甲氧基苯甲醛	152.05	C ₈ H ₈ O ₃	2.59
16	18.03	2,3,4,5-四甲基-2-环戊烯酮	138.10	C ₉ H ₁₄ O	0.83
17	18.15	4-羟基-2-甲氧基苯甲醛	152.05	C ₈ H ₈ O ₃	0.68
18	18.48	4-羟基-3-甲氧基苯甲酸	168.04	C ₈ H ₈ O ₄	15.62
19	19.48	2-(1,1-二甲ethyl基)-1,4-苯二酚	166.22	C ₁₀ H ₄ O ₂	0.95
20	19.59	二氢异茉莉酮	166.10	C ₁₁ H ₁₈ O	0.81
21	19.76	乙酸	60.12	C ₂ H ₄ O ₂	7.12
22	20.11	丙酸	74.22	C ₃ H ₆ O ₂	0.88
23	20.34	4-羟基-3-甲氧基苯乙酸	182.06	C ₉ H ₁₀ O ₄	2.74
24	20.93	(S)-4,4,5,6,7,8-六氢-4a-甲基-2(3H)-萘酮	164.12	C ₁₁ H ₁₆ O	0.58
25	21.61	3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯酸	194.06	C ₁₀ H ₄ O ₄	0.58
26	21.73	2-巯基苯	166.99	C ₆ H ₁₂ S	1.56
27	22.90	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛	182.06	C ₈ H ₈ O ₄	3.10
28	24.125	4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙酮	196.07	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	2.59
29	24.79	3,5-二甲氧基-4-羟基苯基乙酸	212.07	C ₉ H ₁₀ O ₅	1.71
30	24.94	2,6-二甲基-4-硝基-苯酚	167.06	C ₈ H ₉ NO ₃	0.93
31	25.71	9H-氧杂蒽-9-羧酸	302.11	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	2.01
32	27.73	正十六烷酸	256.24	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.62
33	28.47	2,6-二甲基-4-硝基-苯酚	167.06	C ₈ H ₉ NO ₃	0.35

分为 3-甲基-2-羟基-2-环戊烯酮；有机酸含量(10.63%)仅次于酮类含量,主要成分是具有杀菌、防腐作用的醋酸(7.12%);此外还检测出醇类和少量其它成分,其含量分别为 0.28%和 0.34%。

3 结论与讨论

除密度外,5 组粗木醋液的其他理化指标存在显著差异,说明木醋液的理化指标与热解温度有关。DC550 总酚含量与其他 4 组相比差异显著。酚类物质因作为还原剂和氢基供体产生作用而表现出一定的氧化还原性,具有延迟衰老、清除自由基的作用^[23-30]。由于制取木醋液的温度不同,导致本研究总酚指标的差异性。木材在 275~450℃的碳化阶段中加速热分解,形成大量的醋酸,木焦油中含有大

量的酚类^[8]。但可能由于随着温度的升高,木材中的纤维素、木质素分解生成其它物质,使得有机酸百分含量和总酚含量下降^[31]。

5 组粗木醋液与对照(Vc)的对清除 DPPH·自由基和 ABTS·自由基活性的能力类似,均为 Vc>DC550>DC750>DC850>DC650>DC950。1,1-二苯基-2-三硝基苯肼简称 DPPH,其乙醇溶液为紫色,通常以捕获其自由基作为评定抗氧化能力的指标^[29-30]。材料的总酚含量越多,其抗氧化性越强^[27]。酚类含量的多少通常与其抗氧化能力的大小呈一定的相关性,即总酚含量越高,其抗氧化能力越强^[26]。

不同终止温度下收集的木醋液对 3 类供试菌均具有一定程度的抑制能力,但抑菌能力强弱有差异,

其中 DC550 的抑菌能力最强,对植物病原菌的 EC_{50} 为 $0.77\sim 1.52\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着热解温度的升高,木醋液的抑菌能力减弱,可能是由于高终止温度下木材热解生成的物质又进一步发生分解使有机酸百分含量减少,而抑菌能力的大小与有机酸含量有关^[28];5 组木醋液对 5 种供试植物病原菌均有抑制能力,但对不同病原菌效果不同,可能由于木醋液对植物病原菌的抑制效果具有选择性。

抑菌和抗氧化能力最强一组木醋液为 DC550,通过 GC-MS 测定其化合物种类及含量,结果有 33 种有机物被检测出。其中,含量最多的是酚类物质(74.48%),其次为酮类。与张珊珊^[29]在分析 311~550℃ 高温下收集的核桃壳木醋液的主要成分结果一致。酚类兼有抑菌和抗氧化作用,与 M. RACCAH^[30]提出酚类物质具有较强的抑制病原物能力一致。

550℃ 下制取的木醋液抗氧化、抑菌能力最强,随着温度的升高,木材中的木质素分解生成其他物质,使总酚含量下降^[31];有机酸类具有一定的抑菌能力,但抑菌能力随着温度的升高会降低。影响杜仲木醋液性质的因素很多,例如木材的木质素、半纤维素和纤维素的含量不同,直接影响后续热解效率的不同^[9,32];后续热解过程中物料热解时间和速率受原料粒度的影响^[33];加热速率和保留时间不同,对于木材三大素热解效率有很大的影响,进而影响木醋液的品质;精制工艺的不同导致木醋液后续处理过程中化合物含量的不同;热解设备的不同影响木醋液收集得率和化合物成分的不同^[34]。

参考文献:

[1] TUNTIKA M, THAWAN K, SUMRAN P, *et al.* Wood vinegar and fermented bioextracts; natural products to enhance growth and yield of tomato (*Solanum lycopersicum* L.)[J]. *Scientia Horticulturae*, 2013, 154(2): 66-72.

[2] 周岭, 蒋恩臣, 张强, 等. 木醋液的精制方法及其在农林生产上的应用[J]. 可再生能源, 2007, 25(4): 56-60.

ZHOU L, JIANG E C, ZHANG Q, *et al.* The wood vinegar refining methods and their application in agricultural and for es-try production[J]. *Renewable Energy Resources*, 2007, 25(4): 56-60. (in Chinese)

[3] 平安, 杨国亭, 于学军. 木醋液在农业上的应用研究发展[J]. 中国农学通报, 2004, 25(19): 244-247.

PING A, YANG G T, YU X J. The research progress of the pyrolygneous acid applied to agriculture [J]. *Chinese Agricul-tural Science Bulletin*, 2004, 25(19): 244-247. (in Chinese)

[4] 毛巧芝, 赵忠, 马希汉. 杏树枝木醋液的制取及其抑菌活性和化学成分分析[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2009, 37(10): 91-96.

MAO Q Z, ZHAO Z, MA X H. Preparation, toxicity and com-

ponents analysis of apricot branch wood vinegar [J]. *Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition*, 2009, 37(10): 91-96. (in Chinese)

[5] KANG M Y, HEO K H, KIM J H, *et al.* Effects of carbonized rice hull and wood charcoal mixed with pyrolygneous acid on the yield, and antioxidant and nutritional quality of rice [J]. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 2012, 36(1): 45-53.

[6] 胡瑞瑞, 苏印泉, 朱铭强. 不同精致工艺杜仲枝粗木醋液抑菌及抗氧化活性比较[J]. 西北林学院学报, 2014, 29(2): 139-143.

HU R R, SU Y Q, ZHU M Q. Research on antimicrobial and antioxidant activities of pyrolygneous acids of *Eucommia ul-moides* branch dealing with different refined methods[J]. *Jou-nal of Northwest Forestry University*, 2014, 29(2): 139-143. (in Chinese)

[7] 易允喻, 马希汉, 赵忠, 等. 苦杏壳木醋液最小抑菌浓度及其抑菌活性的稳定性[J]. 西北林学院学报, 2014, 29(6): 127-131.

YI Y Y, MA X H, ZHAO Z, *et al.* Minimal inhibitory concen-tration and activity stability of bitter almond shell pyrolygneous acid to bacteria [J]. *Jounal of Northwest Forestry University*, 2014, 29(6): 127-131. (in Chinese)

[8] 王海英. 木醋液对植物生长机理调节研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2005.

[9] 王海英, 杨国亭, 周丹. 木醋液研究现状及其综合利用[J]. 东北林业大学学报, 2004, 32(5): 55-57.

WANG H Y, YANG G T, ZHOU D. Research situation and comprehensive utilization of wood vinegar [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2004, 32(5): 55-57. (in Chi-nese)

[10] 徐咏梅, 苏印泉, 彭锋. 杜仲乔林与叶林树皮中次生代谢物含量的比较[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(4): 55-57.

XU Y M, SU Y Q, PENG F, *et al.* Study on the contents of secondary metabolites in the bark of high forest tree model and leaf-oriented tree model of *Eucommia ulmoides* Oliv. [J]. *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry: Natural Science Edition*, 2006, 34(4): 55-57. (in Chinese)

[11] ZHU M Q, WEN J L, ZHU Y H, *et al.* Isolation and analysis of four constituents from barks and leaves of *Eucommia ul-moides* Oliver by a multi-step process[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 83: 124-132.

[12] 高海霞, 苏印泉, 张强, 等. 杜仲叶林枝木醋液化学成分及抑菌活性研究[J]. 西北植物学报, 2011, 31(10): 2106-2112.

GAO H X, SU Y Q, ZHANG Q, *et al.* Chemical constituents analysis and antimicrobial activities of pyrolygneous acid of *Eucommia ulmoides* Oliv. branch[J]. *Acta Bot. Boreal. -Occi-dent. Sin.*, 2011, 31(10): 2106-2112. (in Chinese)

[13] TEIXEIRA D M, CANELAS V C, DO CANTO A M, *et al.* HPLC-DAD quantification of phenolic compounds contribu-ting to the antioxidant activity of *Maclura pomifera*, *Ficus carica* and *Ficus elastica* extracts [J]. *Analytical Letters*, 2009, 42(18): 2986-3003.

[14] 朱铭强, 苏印泉, 郑冀鲁, 等. 活性炭生产设备及应用该设备生-产活性炭、木醋液、焦油及木煤气的方法[P]. 中国,

ZL201310090213.3.

[15] 朱铭强,苏印泉,郑冀鲁,等. 活性炭生产设备[P]. 中国: ZL201320128700.X.

[16] 朱铭强,苏印泉,朱亚红,等. 一种活性炭热解废烟气冷凝收集设备[P]. 中国:ZL201320129916.8.

[17] 柏明娥,陈顺伟,庄晓伟. 贮藏过程竹醋液组分及其含量的差异分析[J]. 林产化工通讯,2005,9(2):25-26.

BAI M E,CHEN S W,ZHUANG X W. The impact of the different preparation technics on properties of bamboo vinegar[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Product,2005,9(2):25-26. (in Chinese)

[18] 金莹,孙爱东,胡晓丹. 苹果多酚的超声波提取及抗氧化作用研究[J]. 北京林业大学学报,2007,29(5):137-141.

JIN Y,SUN A D,HU X D. Ultrasonic extraction and antioxidant activities of apple polyphenols[J]. Journal of Beijing Forestry University,2007,29(5):137-141. (in Chinese)

[19] 成纪予,叶兴乾. 杨梅核醋液的抗氧化活性[J]. 北京林业大学学报,2009,31(1):145-148.

CHENG J Y,YE X Q. Antioxidant activity of the pyrolygneous acid from bayberry stones[J]. Journal of Beijing Forestry University,2009,31(1):145-148. (in Chinese)

[20] WEI Q,MA X H,ZHAO Z,*et al.* Antioxidant activities and chemical profiles of pyrolygneous acids from walnut shell[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2010,88(2):149-154.

[21] TORAZZO A,ZELANO V,OSTACOLI G. A comment on the use of colorimetric determinations of phenolic compounds in surface water[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry,1990,38(4):599-605.

[22] 程丽娟,薛泉宏. 微生物学实验技术[M]. 西安:世界图书出版公司,2000.

[23] MA X H,WEI Q,ZHANG S S,*et al.* Isolation and bioactivities of organic acids and phenols from walnut shell pyrolygneous acid[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2011,91(2011):338-343.

[24] 尉芹,马希汉,朱卫红,等. 不同温度段苹果枝木醋液化学组成、抑菌及抗氧化活性比较[J]. 林业科学,2009,45(12):16-20.

WEI Q,MA X H,ZHU W H,*et al.* Comparison of chemical compositions,antimicrobial and antioxidant activities of pyrolygneous acids of apple branches [J]. Scientia Silvae Sinicae,2009,45(12):16-20. (in Chinese)

[25] 邱金东,汤昆. DPPH 和 ABTS 法测定核桃仁的体外抗氧化活性[J]. 中成药,2008,30(8):1215-1218.

[26] 郑瑞生,封辉,戴聪杰,等. 植物中抗氧化活性成分研究进展[J]. 中国农学通报,2010,26(9):85-90.

ZHENG R S,FENG H,DAI C J,*et al.* Research progress on active antioxidant components from plants[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2010,26(9):85-90. (in Chinese)

[27] TIAN D Y,YANG R H. Studies on the relation of total phenols content to the antioxidant activity of fruits and vegetables [J]. Chemical World Shanghai,2004,45(2):70-73.

[28] LOO A Y,JAIN K,DARAH I. Antioxidant and radical scavenging activities of the pyrolygneous acid from a mangrove plant,*Rhizophora apiculata* [J]. Food Chemistry,2007,104(1):300-307.

[29] 张珊珊. 核桃壳木醋液的生物活性与化学成分研究[D]. 杨陵:西北农林科技大学,2010.

[30] RACCACH M. The antimicrobial activity of phenolic antioxidants in foods;a review[J]. Food Safety,1984(6):141-170.

[31] YANG H,YAN R,CHEN H,*et al.* Characteristics of hemi-cellulose,cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel,2007,86(12):1781-1788.

[32] 侯宝鑫,张守玉,吴巧美,等. 生物质热解制备木醋液及其性质研究[J]. 燃料化学学报,2015,43(12):1439-1445.

HOU B X,ZHANG S Y,WU Q M,*et al.* Wood vinegar and its properties from pyrolysis of biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2015,43(12):1439-1445. (in Chinese)

[33] 蒋恩臣,赵晨希,秦丽元,等. 松子壳连续热解制备木醋液试验[J]. 农业工程学报,2014,30(5):262-269.

JIANG E C,ZHAO C X,QIN L Y,*et al.* Experiment of wood vinegar produced from pine nut shell continuous pyrolysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2014,30(5):262-269. (in Chinese)

[34] 胡福昌,陈顺伟,康志雄,等. 竹材列管移动床连续干馏炭化的工业试验[J]. 林产化学与工业,2005,25(2):47-51.

HU F C,CHEN S W,KANG Z X,*et al.* An industrial test on continuous carbonization of bamboo in multitubular moving bed [J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2005,25(2):47-51. (in Chinese)