

黄桑木天然染料的提取工艺研究

姜会钰¹, 张浩¹, 冉建华¹, 景雪元², 唐建东³

(1. 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室, 武汉 430020; 2. 湖北吉盛纺织科技股份有限公司, 宜昌 443000;
3. 际华三五四二纺织有限公司, 襄阳 441000)

摘要: [研究意义] 天然染料以其独有的环保、功能性的优势逐渐被人们所认可, 但是天然染料存在的耐日晒、耐水洗牢度较低等问题还未彻底解决, 于是除对现有天然染料的研究之外, 还需要去挖掘、发现新型染料和扩充新色系。 [研究方法] 文章以黄桑木为研究对象, 采用水提法, 对比不同提取温度、时间、物料比、pH 值等条件下所得提取液的吸光度变化规律, 通过正交试验验证得出最佳提取条件。 [研究结果与结论] 验证得最佳提取条件: 提取物料比 1:10、提取温度 100℃、pH=9、提取时间 90min。其中物料比对黄桑木染液提取效率影响最大, 其次是提取温度, 提取 pH 值, 提取时间影响最小。

关键词: 黄桑木; 天然染料; 提取工艺; 单因素

中图分类号: TS190.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-4131-(2020)01-0060-05

Extraction of Natural Dyes from fustics

JIANG Hui-yu¹, ZHANG Hao¹, RAN Jian-hua¹, JING Xue-yuan², TANG Jian-dong³

(1. Hubei Key Laboratory of Biomass Fiber and Ecological Dyeing & Finishing, Wuhan 430020 China;
2. Hubei jisheng textile technology co. LTD, Yichang 443000 China;
3. Jihua3542 Textile co, LTD, Xiangyang 441000 China)

Abstract: Nowadays, natural dyes with its unique environmental protection and functional advantages have gradually been recognized. However, problems about their sunlight fastness and soaping fastness have not been completely solved. Therefore, apart from studying the existing natural dyes, it is necessary to discover new dyes and new colors. In this paper, water extraction was used to investigate the absorbance curve of the dye solution under different extraction temperatures, time, material ratios and pH values. This research reveals that the optimum extraction conditions are as follows: extraction material ratio is 1:10, temperature is 100℃, pH=9, and extraction time is 90min. Among them, the material ratio has the greatest influence on the extraction efficiency of fustic dyeing solution, followed by the extraction temperature, extraction pH and extraction time.

Key words: fustic; natural dyes; extract; single factor

天然染料具有环保、健康的特点, 因而逐渐被市场所认可, 但是黄色系天然染料的耐日晒、耐水洗牢度较低, 至今还没有一只能够工业化应用的黄色染料。赭黄, 是由黄桑木煎煮后的汁液染色而来, 并且曾是皇袍的专用色^[1]。崔寔《四民月令》、封演《封氏闻见录》以及李时珍《本草纲目》中均对黄桑木有相关记载。现代工业技术对

其提取、提纯方式和染色应用等方面鲜有研究和报道。天然染料的提取方法一般分为溶剂提取法和新型提取法。其中溶液提取法主要分为水溶液提取法和有机溶液提取。其中水溶液提取法是中国古代制取天然染料的一般方法。此方法简单易得, 不使用化学制剂, 符合绿色环保理念。黄桑木, 又名柘木、柘桑。属于桑科植物, 在我国分布广泛。黄桑木可作药用, 煎汤内服或者水洗可以明目, 同时也有抗炎、镇痛作用, 也可以治疗疟疾。黄桑木也运用在现代医学中, 治疗消化道肿瘤, 同时也含有抗癌成分。黄桑木染料成分较为复杂, 含有氧杂蒽酮类(xanthone)、黄酮类、生物碱、

收稿日期: 2019-12-01; 修回日期: 2019-12-27

作者简介: 姜会钰, 武汉纺织大学生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室副教授。

木质素等成分。研究表明,黄酮类成分有桑色素(morin)^[2]及其衍生物二氢桑色素(dihydromorin)^[3]等,还包括糖苷类物质山奈酚-7-葡萄糖苷(populnin),另外还有报道称,有些地区的黄桑木中还含有槲皮素(quercetin)^[4]、2,3-二氢山奈酚(2,3-dihydrokaempferol)、gerieudranins A、B、C^[5]等物质。李正言等^[6]对黄桑木的提取工艺进行了研究,表明含量最多的物质为二氢桑色素,这是由桑色素母核的-2,-3位的双键被氢化形成,而且在植物体内,二氢黄酮类物质常与相应的黄酮并存。本文以黄桑木为研究对象,探究了黄桑木天然染料的提取工艺,采用水提法,探究不同温度、时间、物料比、pH值等因素对提取效率的影响,通过正交试验得出最佳提取工艺。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验材料:黄桑木(安徽省涡阳县临湖镇小雨中药材)、氢氧化钠(分析纯)、冰醋酸(分析纯)。

试验设备:LD型电子天平(福州华志科学有限公司)、CS分析用粉碎机(上海豫明仪器有限公司)、JB90-D强力电动搅拌机(上海标本模型厂)、PHS-3C pH计(上海晶磁仪器有限公司)、DZTW调温电热套(上海市永光明医疗仪器厂)、TU-1901紫外可见分光光度计(北京普析通用有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 单因素实验设计

将黄桑木去皮,机械粉碎,过40目筛网后备用。

(1)不同物料比对黄桑木染料提取效果的影响。分别称取黄桑木5.00g、6.25g、8.33g、12.50g、25.00g,加入250mL蒸馏水,搅拌并缓慢升温至80℃,提取60min后趁热过滤。待滤液冷却后补水至250mL,搅拌均匀,移取0.5mL提取液稀释50倍,测试并绘制吸光度—波长曲线,比较不同物料比对提取效果的影响。

(2)提取温度对黄桑木染料提取效果的影响。称取五份25.00g黄桑木,物料比为1:10,搅拌并缓慢升温至60、70、80、90、100℃,提取60min后趁热过滤。待滤液冷却后补水至250mL,搅拌

均匀,移取0.5mL提取液稀释50倍,测试并绘制吸光度—波长曲线,比较不同提取温度对提取效果的影响。

(3)提取pH值对黄桑木染料提取效果的影响。称取五份25.00g黄桑木,调节蒸馏水的pH值为3、5、7、9、11,物料比为1:10,搅拌并缓慢升温至100℃,提取60min后趁热过滤。待滤液冷却后补水至250mL,搅拌均匀,移取0.5mL提取液稀释50倍,测试并绘制吸光度—波长曲线,比较不同提取pH值对提取效果的影响。

(4)提取时间对黄桑木染料提取效果的影响。称取五份25.00g黄桑木,调节蒸馏水的pH值为9,物料比为1:10,搅拌并缓慢升温至100℃,分别提取40、60、80、100、120min后趁热过滤。待滤液冷却后补水至250mL,搅拌均匀,移取0.5mL提取液稀释50倍,测试并绘制吸光度—波长曲线,比较不同提取时间对提取效果的影响。

1.2.2 正交试验

根据2.1中黄桑木染料的单因素提取实验结果,设计L₉(3⁴)正交试验,根据表1中的条件,进行染液提取,正交试验中测试吸光度的方法与前文相同,以最大吸收波长对应的吸光度峰值为参考依据,计算四个因素对染液提取效果的影响大小,确定黄桑木染料提取条件的最优方案。

表1 正交试验条件

Tab.1 The condition of orthogonal experiment

| 序号 | A 物料比/(M:V) | B 温度/℃ | C pH值 | D 时间/min |
|----|----------------|-----------|----------|-------------|
| 1 | 1:30 | 80 | 8 | 90 |
| 2 | 1:20 | 90 | 9 | 100 |
| 3 | 1:10 | 100 | 10 | 110 |

1.3 测试方法

采用TU-1901紫外—可见分光光度计测试溶液在200~500nm波长范围内的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 染液提取工艺分析

(1)不同物料比对黄桑木染料提取效果的影响。根据1.2.1中所述进行实验,提取温度80℃,提取pH=7,提取时间60min,得到提取液后进行吸光度测试,吸光度—波长曲线如图1所示:

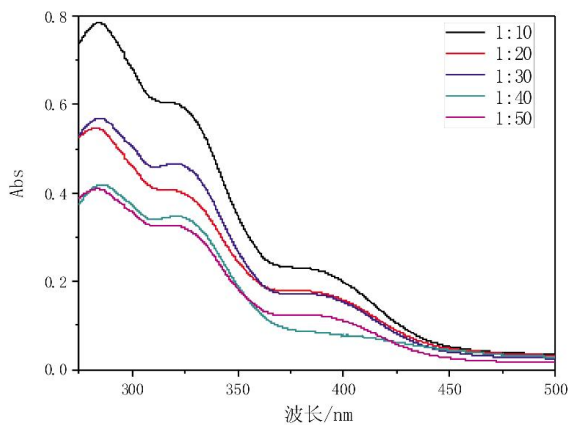


图1 不同物料比对黄桑木染料提取效果的影响

Fig.1 Extraction effect of natural dyes from Gudrania tricuspidata in the condition of different material ratio

由图1可以看出,不同物料比对染料的提取效果影响较大。曲线在波长285nm处有最大值,且最大吸收波长稳定,另外,随着提取物料比的增长,最大吸收波长对应的吸光度值也明显增长,1:40和1:50的物料比提取得到的色素含量相近且较少,随着黄桑木的质量增加,提取液内色素含量逐渐增加,物料比为1:10时吸光度值达到峰值。

(2) 提取温度对黄桑木染料提取效果的影响。根据1.2.1中所述进行实验,物料比1:10, pH=7,提取时间60min,得到提取液后进行吸光度测试,吸光度—波长曲线如图2所示:

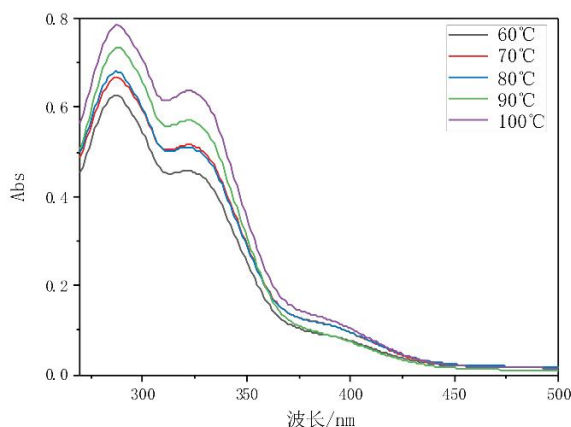


图2 提取温度对黄桑木染料提取效果的影响

Fig.2 Extraction effect of natural dyes from Gudrania tricuspidata in the condition of different temperature

由图2可以看出,黄桑木染液在波长为285nm处和325nm处均出现吸收峰,325nm处是强度较小的肩峰,这是由于在此pH值条件下,提

取的染液中含有存在苯甲酰系统的物质,有可能是异黄酮、二氢黄酮类物质。60°C时吸光度值最低,随着温度升高吸收峰的强度都逐渐增大,提取温度至100°C时,吸光度值最大,由此可见,温度过低,染料不易从植物本体溶出,当温度升高时,体系中分子运动加速,当温度达到100°C左右提取效果最为明显,故沸煮提取黄桑木染料最为适宜。

(3) 不同pH值对黄桑木染料提取效果的影响。根据1.2.1中所述进行实验,提取物料比1:10,提取温度100°C,提取时间60min,得到提取液后进行吸光度测试,吸光度—波长曲线如图3所示:

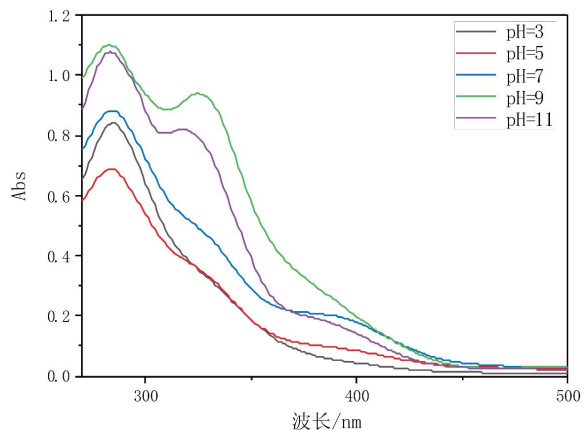


图3 提取pH值对黄桑木染料提取效果的影响

Fig.3 Extraction effect of natural dyes from Gudrania tricuspidata in the condition of different pH value

由图3可以看出,在碱性条件下325nm处吸收峰的强度明显增大,这是因为碱性条件下,黄酮类、黄酮醇类物质也被提取下来,影响染液的吸光度。在pH=3时吸光度值较低,说明此条件下染料不易溶出。黄桑木染料的有效成分属于黄酮醇类,在水溶液中电离成弱酸性,显然酸性强的环境会抑制色素溶出。随着pH值的增大吸光度也增大,但弱酸性条件和中性条件的吸光度相近。另外,当溶液中加入氢氧化钠溶液时,随着pH值变大,吸光度的峰值先增大后减小,说明弱碱性的提取条件加速了色素从植物本体溶出,但是在加热的条件下,碱性过大会破坏黄酮类化合物的母核,导致色素结构变化,吸光度下降,故提取pH值选用弱碱性为宜。

(4) 提取时间对黄桑木染料提取效果的影响

响。根据 1.2.1 中所述进行实验, 物料比 1:10, pH=9, 提取温度 100℃, 得到提取液后进行吸光度测试, 吸光度—波长曲线如图 4 所示。

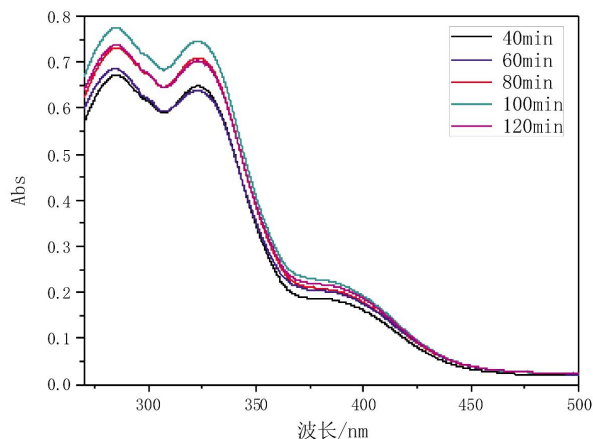


图 4 提取时间对黄桑木染料提取效果的影响

Fig.4 Extraction effect of natural dyes from Gudrania tricuspidata in the condition of different extraction time

由图 4 可以看出, 吸收峰的强度随提取时间的增加而逐渐增大, 但是增长幅度不大, 说明提取时间对染液提取效果的影响较小。另外, 随着煮沸时间的增加, 染料中色素的溶出量也越来越多, 吸光度的峰值也有一定的增长, 但是当时间增长到 80min 时, 其增长速率逐渐变缓, 提取时间在 100min 时提取效果最佳, 再延长提取时间吸光度反而下降, 这是由于在一定的时间内, 提取出的色素逐渐趋于饱和, 长时间的高温影响了染液的吸光度, 故提取时间不宜过长, 由此可见后续染料染色时间也不宜过长。

2.2 染料提取工艺优化

根据表 1 所述进行实验, 记录实验所测得的 285nm 和 325nm 峰值处的吸光度数据见表 2。

黄桑木染液在波长为 285nm 和 325nm 处均存在吸光度峰值, 由表 2 可知, 黄桑木染液提取的最优方案均为 A3B3C2D1, 即提取物料比 1:10, 提取温度 100℃, 提取 pH=9, 提取时间 90min。根据 285nm 处吸光度数据, 物料比对黄桑木染液的提取效果影响最大, 其次是提取温度, 在弱碱范围内 pH 值的变化对提取效果的影响并不大, 影响最小的因素是提取时间。观察 325nm 处吸光度数据, 提取物料比和提取温度对染液提取效果的影响较大, 但 pH 值的影响要小于温度的影响。其中最优方案是实验方案⑨, 提取效果最佳。

3 结论

本文探究了黄桑木天然染料的最佳提取条件, 得出如下结论:

(1) 随着物料比(M:V)的增大, 染液吸光度值有所增大, 物料比为 1:10 时吸条件最优; 强酸性条件下提取会抑制色素溶出, 提取效果最差, 弱酸性条件和中性条件下染料中成分基本稳定, 但

表 2 正交试验结果

Tab.2 The result of orthogonal experiment

| 序号 | A 物料比/(M:V) | B 温度/℃ | C pH 值 | D 时间/min | 吸光度 | | |
|-------|----------------|---|-----------|-------------|--------|-------|--|
| | | | | | 285nm | 325nm | |
| ① | 1:30 | 80 | 8 | 90 | 0.522 | 0.499 | |
| ② | 1:30 | 90 | 9 | 100 | 0.593 | 0.594 | |
| ③ | 1:30 | 100 | 10 | 110 | 0.600 | 0.602 | |
| ④ | 1:20 | 80 | 9 | 110 | 0.654 | 0.621 | |
| ⑤ | 1:20 | 90 | 10 | 90 | 0.693 | 0.800 | |
| ⑥ | 1:20 | 100 | 8 | 100 | 0.726 | 0.708 | |
| ⑦ | 1:10 | 80 | 10 | 100 | 0.983 | 0.899 | |
| ⑧ | 1:10 | 90 | 8 | 110 | 0.919 | 0.865 | |
| ⑨ | 1:10 | 100 | 9 | 90 | 1.192 | 1.095 | |
| 285nm | K1 | 0.5717 | 0.7197 | 0.7223 | 0.8023 | | |
| | K2 | 0.6910 | 0.7350 | 0.8130 | 0.7673 | | |
| | K3 | 1.0313 | 0.8393 | 0.7587 | 0.7243 | | |
| | R | 0.4597 | 0.1197 | 0.0907 | 0.0780 | | |
| | 排序 | 1 | 2 | 3 | 4 | | |
| | 优方案 | A ₃ B ₃ C ₂ D ₁ | | | | | |
| 325nm | K1 | 0.5650 | 0.6730 | 0.6907 | 0.7980 | | |
| | K2 | 0.7097 | 0.7530 | 0.7700 | 0.7337 | | |
| | K3 | 0.9530 | 0.8017 | 0.7670 | 0.6960 | | |
| | R | 0.3880 | 0.1287 | 0.0793 | 0.1020 | | |
| | 排序 | 1 | 2 | 4 | 3 | | |
| | 优方案 | A ₃ B ₃ C ₂ D ₁ | | | | | |

在碱性条件下溶出量增多, 有较好的提取效果, 另外在强碱性条件下, 植物细胞内部结构被破坏, 导致吸光度下降, 故提取 pH 值为 9 时最佳; 黄桑木染料在低温条件下提取效果较差, 提取温度为 100℃ 时提取效果最佳; 提取时间对黄桑木染料的整体影响不大, 但是长时间的高温影响了染液的吸光度, 故提取时间不宜过长, 选用提取时间 100min 最佳。

(2) 采用正交实验结果表明, 温度和物料比对提取工艺影响显著其次是提取 pH 值, 提取时间影响最小。

(3) 根据正交试验结果得出最佳提取条件为: 提取物料比 1:10, 提取温度 100℃, 提取 pH=9, 提取时间 90min。

参考文献:

[1] 赵翰生, 田方. 柘木染色实验及研究[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2014, 20(1): 21-26.
ZHAO Han -sheng, TIAN Fang. The Dyeing Experiments of

Cudrania tricuspidata (Carr.) Bur and Research [J]. Journal of Guangxi University for Nationalities (Natural Science Edition) 2014, 20(1): 21-26.
[2] Hano Y, Matsumoto Y, Shinohara K, et al. Cudraflavones C and D, two new prenyllavones from the boot bark of Cudrariaticus-pidata(calF.)bur[J]. Heterocycles, 1990, 31(7): 1339-1344.
[3] 戴明, 野村太郎. 柘木成分研究(译)[J]. 国外医学(中医中药分册), 1983(4):53-54.
DAI Ming, Taro Nomura. Composition Study on Alder[J]. Foreign Medicine (Section of Traditional Chinese Medicine), 1983(4): 53-54.
[4] Fujimoto T, hano Y, Nomura T. Componets of Root Bark of Cudrania tricuspidata Structures of Four New Isoprenylated Xan—thones, Cudraxanthones A,B,C and D [J]. Planta Medica, 1984, 218-221.
[5] Lee I K, Kim C J, Song K S, Kim H' M. Cytotocic benzyl di—hydrofavonols from Cudrania tricuspidata [J]. Phytochem 1996, 41(1): 213-216.
[6] 李正言. 柘木化学成分及指纹图谱研究[D]. 辽宁中医药大学, 2009.
LI Zheng-yan. Study on Chemical Composition and Fingerprint of Alnus cremastogyne[D]. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, 2009.

(责任编辑: 李强)