
NREL 法测定中药固废组分含量研究

摘 要

随着中药产业在的蓬勃发展和各种中药产品在更广阔市场上的应用,中药渣的排放量也无可避免地日益增加,在给环境带来了极大污染的同时也不利于产业的可持续发展。囿于高昂的成本和不成熟的技术等不利因素,中药废弃物现有处理方式大多较为粗糙和不彻底,从而造成了严重的环境污染和巨大的资源浪费。因此亟需一种行之有效的方法来测定中药渣组分含量,从而为其资源化利用提供一定基础。本论文采用美国国家可再生能源实验室(NREL)方法定量中药固废组分中纤维素、半纤维素和木质素,该方法被国际上各相关研究机构广泛采用。实验结果证实中药废弃物中富含纤维素、半纤维素和木质素,因此中药渣是一种很好的木质纤维素原料,通过对中药废弃物组分测量,以期为中药废弃物的合理利用提供参考。

关键词: 中药渣; NREL 法; 再利用; 含量测定

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
第一章 文献综述.....	1
1.1 中药渣利用方式现状.....	1
1.1.1 生物有机肥	1
1.1.2 食用菌栽培.....	2
1.1.3 动物饲料.....	3
1.1.4 生产能源物质.....	3
1.1.5 活性组分再提取.....	4

1.1.6 废水处理	5
1.1.7 其他利用方式	5
1.2 木质纤维素简介及其研究现状	6
1.2.1 纤维素的研究现状	7
1.2.2 半纤维素的研究现状	8
1.2.3 木质素的研究现状	9
1.3 NREL 法概述	10
第二章 实验部分	11
2.1 实验材料与方法	11
2.1.1 实验仪器	11
2.1.2 实验试剂	11
2.1.3 实验材料	11
2.1.4 色谱条件	12
2.1.5 采用 NREL 法对中药渣组分含量进行测定	12
2.2 各物质标准曲线	13
2.2.1 cell 的标准曲线	13
2.2.2 glu 的标准曲线	14
2.2.3 xyl 的标准曲线	14
2.2.4 ara 的标准曲线	15
第三章 实验结果与分析	17
第四章 结论	24
第五章 展望	26
参考文献	26

第一章 文献综述

中药历史十分悠久，

它伴随着历经沧桑的中华民族流传千年，是全国人民乃至全世界各族人民重要的物质财富和精神财富。近些年来，随着我国政府对中医药产业的大力支持与不断推进以及国际社会对中医药的认可程度不断提高，我国中医药产业发展速度日益加快，一大批中药加工企业应运而生。整个中药产业蓬勃发展，带来了巨大的经济效益。

然而发展势头喜人的中药产业却带来了一个令人头疼的问题：该如何处置伴随着工业生产而出现的大量中药渣？中药渣有着很多种来源，只要是涉及到中药加工的生产线几乎都会有一定的中药渣产出，其中产出量最大的一环是中成药的生产，甚至达到了药渣总产量的 70%^[1]。统计数据显示，当前我国中药渣的年排放量已高达 6000 万~7000 万 t^[2]。在产生严重资源浪费的同时，也给环境带来了潜移默化的负面影响。研究表明，在经加工后废弃的中药渣中还有大量可被进一步加工利用的营养成分和未被完全提取的药用组分存在^[3]，这对可再利用的资源造成了极大浪费。目前我国大部分药厂处理中药渣的方式大多以堆积，焚烧和掩埋为主^[4]，投入了大量资金，却依旧给环境带来了巨大的负面影响。因此，对中药渣的资源化再利用进行研究，一方面可以给中药加工企业带来经济效益；另一方面对环境保护做出了贡献。有利于产业可持续绿色发展，具有极其重要的现实意义。

1.1 中药渣利用方式现状

中药渣有很大的转化利用价值，目前研究人员尝试了多种方式对中药渣进行资源化利用，例如生产生物有机肥、用作食用菌栽培基质、生产动物饲料或作为饲料添加剂和生产能源物质等。下面将对这些方法进行系统性综述。

1.1.1 生物有机肥

中药渣与其被利用前的中药相比除了药用成分含量相差很大以外其余组分在类别上几乎没有太大差距，而大部分源于植物的特点则赋予了中药渣极好的营养价值，同时木质素含量也较高，因此在具有质轻和通气性好等优点的同时，腐殖化速度也较快。同时中药渣中重金属含量低，并且不含病原菌和抗生素^[5]。所以中药渣非常适合作为有机肥的原料。相比较工业化肥而言，使用以中药渣为原料生产的肥料在避免产生一系列与土壤质量有关的环境问题的同时还可以有效减缓土壤中的水分流失。中药渣加工制备有机肥的工序十分简便避免了粉碎的操

作环节，因此其生产成本相对较低^[6]。金茜等^[7]探讨了在不同条件下以中药渣等原料制备的肥料相较于来源于其他原料的有机肥对蚯蚓生长状况的影响，研究表明：

在一定条件下用中药渣等发酵制备的有机肥有利于蚯蚓生长和繁殖，并且，与以畜禽粪便等制备的有机肥料相比，以中药渣等制备的有机肥料中不含抗生素，保证了养殖出的蚯蚓的品质，由此可见中药渣生物有机肥在养殖蚯蚓的方向上具有实际应用价值。王光飞等^[8]以农家肥料鸡粪稻壳肥为对照，研究不同用量中药渣有机肥对富营养土壤的生物学与化学性状的改善效果和对番茄产量的影响，结果表明：中药渣有机肥可对土壤真菌化产生有效的抑制作用，并且该有机肥还可以有效减少土壤盐分以及过剩养分，从而提高土壤微生物活性和多样性。陈芬等^[9]选取不同镉污染水平的自然农田土壤来进行土培试验来探究按不同比例施用的中药渣有机肥是否会对被重金属污染的土壤产生不同程度的影响，结果表明：中药渣有机肥的施用可以使被测土壤的各项指标得到明显好转，使土壤中含有的重金属离子的危害性得到有效降低，使被污染土壤得到一定的修复。

1.1.2 食用菌栽培

目前我国食用菌生产中常以棉籽壳、玉米芯、麸皮等作为栽培用基料。然而近些年随着我国食用菌产业的不断扩大，这一类传统食用菌原料的短缺问题越来越严重，从而导致食用菌栽培的成本不断增加^[10]。为了达到可持续地追求经济效益的目的，寻找食用菌栽培基质替代品已是大势所趋。中药渣来源广，价格低廉，其中所含的丰富有机质可在食用菌的生长中得到有效利用。同时相关研究表明，食用菌会对生长基质中的某些微量元素进行富集作用，且富集能力大大超过绿色植物。所以食用菌中重金属元素的含量一般会高于其他的农作物^[11]。因此中药渣再次凭借其重金属含量低的优势脱颖而出。杨本寿等^[12]按照两种不同的测定方法计算从由中药渣与巨菌草混合制得的基质上生长出的茶树菇产品中重金属元素和农药的含量，结果表明：测试样品中的重金属含量低于国标规定的最低限量，并且其中不含有农药的成分，因此该栽培基质的安全性可以得到很好的保证。刘国宇等^[13]使用了6种含中药渣比例不同的种植基质来对平菇进行种植实验，探讨了6种不同中药渣的占比梯度的改变对平菇菌生长的各方面的影响，结果表明：从含中药渣的种植基质上生长出的平菇的长势与在传统基质上生长相比无显著区别，生长状况和生长周期都十分良好，证明了以含中药渣基质种植平菇的可行性。

1.1.3 动物饲料

我国是一个畜牧业大国，但是畜牧业的飞速发展也给我们带来了草原退化

等生态问题。同时耕地面积急剧减少以及人口快速增加的现象加剧，导致了饲料缺口的日益扩大。另一方面，随着畜牧业的迅速发展，市场对于蛋白质饲料的需求不断增长，传统的蛋白质原料例如玉米豆粕等已不足以供给给需求日益增长的饲料市场^[14]。因此，寻找新的蛋白质原料已刻不容缓。此外，饲料中存在的安全问题也逐步显现。现有的一部分饲料中对于抗生素等添加剂的持续高剂量使用，带来了耐药菌产生、农药残留等问题。这不仅对养殖环境造成了严重污染，还对人类健康带来了很大威胁^[15]。因此，为了达成发展绿色可持续畜牧业的目标而寻找其他纯天然而又绿色环保的饲料原料资源是箭在弦上的。李芙蓉等^[16]选用固态发酵的方法对区域性产量极大的药材红芪的药渣进行一系列处理来制备蛋白饲料，结果表明：通过该方法制备的蛋白饲料可以很好地保障动物的身体健康，还可以使动物肉质的适口性得到有效提高和使蛋类的产量得到一定增加，因此将其加工成蛋白饲料可以成为红芪药渣资源化利用的一种有效途径，有利于当地绿色可持续的发展。圣平等^[17]以湖羊为研究对象进行了用是否含中药渣的饲料投喂的对照实验，结果表明：饲料中添加一定比例的中药渣可使湖羊的生长性能得到改善，生长发育得到促进，且这组湖羊的肉品的质量和适口性没有受到显著影响，为中药渣在湖羊饲养以及其他畜牧生产中的进一步应用提供了参考。

1.1.4 生产能源物质

1. 乙醇的制备

社会的前进和发展离不开各种能源物质，然而在持续几个世纪的不断开采之下各种传统能源不断枯竭，因此各种新型绿色资源的开发成为来能源领域的研究热点。作为目前应用最广泛的新型资源中的一员，生物乙醇在多个领域内都有一片立足之地。然而以粮食为原料生产的生物乙醇已渐渐不能满足人们日益增长的需求。因此亟需一种价格低廉，容易获得并且产量较大的发酵原料来满足人们对燃料乙醇的需求。目前最常使用的方法是利用木质纤维素来生产乙醇^[18]。中药渣中富含大量木质纤维素，并且产量大，易收集，可形成产业链，有极佳应用前景。因此中药渣是产生生物乙醇的极佳原料。张英等^[19]以藿香正气水药渣为原料，对同时糖化法制备乙醇的方法进行了初步研究，结果表明：藿香正气水药渣发酵产乙醇的产量在最优条件下可以达到 16.89 g/L，因此藿香正气水药渣可以成为生产生物乙醇的很好原料，

为中药渣资源化利用制备生物乙醇的产业化生产打下了坚实基础。

2. 沼气的制备

中药渣中富含多种可被产甲烷菌有效利用的无机非金属元素和有机质,为由中药渣制备沼气的应用提供了可能。刁彦花等^[20]采用排水集气法在一定的操作条件下对两种不同的复方中药混合药渣进行厌氧消化,实验结果表明:这两种成分各异的中药渣都具有良好的产沼气潜力,因此以中药渣为原料来制备沼气的操作是可行的,为如何处理和回收中药渣提供了一个新的思路。张云飞等^[21]采用两种不同的发酵工艺对混合中药渣进行了沼气发酵,在进行反应的两组药渣中,一组药渣预先使用微生物进行了预处理操作,另一组则作为对照组,结果表明:使用了微生物的预处理操作能使混合中药渣的产气效率明显增加,相较于产气结果不理想的固体发酵而言,湿式发酵法能够很好提高中药渣的产气潜力。

1.1.5 活性组分再提取

由于传统提取方法的局限性,多数中药材在经过初次提取后,仍然会有至少30%的活性组分残留在药渣之中^[6]。由此可见,很多中药渣中残留的药用成分往往十分丰富。潘华峰等^[22]选用未经处理过的人参和经过利用的人参药渣为研究对象,使用高效液相色谱法对这二者中拥有的人参皂苷含量进行了对比观察,结果表明:人参药渣中依然含有相当一部分未被有效提取的人参皂苷,因此人参药渣具有进一步回收利用再提取活性组分的价值。方诗琦等^[23]对甘草药渣提取液中的黄酮成分进行分离纯化和结构鉴定,同时也对其抗氧化活性进行了测定,经过实验,从甘草药渣提取液样品中分离出了10个黄酮类化合物,结果表明:甘草药渣中仍含有多种具有抗氧化活性的黄酮类化合物,因此应对其进一步的开发与利用。

直接提取是对废弃药渣中的活性组分再利用的最普遍方法,经再次提取后的活性组分也具有同初次提取时程度相当的药用价值。贺云等^[24]采用响应曲面法优化了微波辅助提取金银花药渣中所含有的黄酮类物质的条件,并以高效液相色谱法对药渣中几种待测物质的含量进行了检测,最终成功确定了最合适的提取条件,为回收再利用金银花药渣中的黄酮类物质提供了依据。

1.1.6 废水处理

废水中所含有的重金属元素严重影响人们的身体健康。

目前已有多种办法可以对水中的重金属进行有效除去^[25]。然而这些方法在实际运用的过程中常受限于经济条件和技术水平等因素,因此需要寻找一种价格低廉和便于操作的重金属吸附剂。中药渣中富含纤维素、半纤维素和木质素等有机物质,而这些有机物的结构中含有羟基、羧基和氨基等官能团,这些官能团对重金属离子有很好的亲和力^[26],因此中药渣可以成为很好的重金属吸附剂。曹飞丽等^[27]运用白腐菌的典型菌种对中药渣进行改性处理,以探究经改性的中药渣对Cr(VI)的吸附性能,并且研究了多种因素对其吸附的能力的影响,结果表明:改性操作增加的中药渣的比表面积,因而吸附位点数量大大提高,在一定实验条件下,改性中药渣对Cr(VI)的去除率可达99.5%。陈月芳等^[28]以矿山的酸性废水为研究对象,采用中药渣和麦麸来分别吸附其中的Cu²⁺,并且探究了多种因素的改变对吸附性能的影响,结果表明这两种吸附材料可同时对Cu²⁺产生物理吸附和化学吸附,并且吸附性能受到多种因素的影响。

1.1.7 其他利用方式

1. 发酵产糖

中药渣中含有的纤维素可通过酶解的方法获得可以进一步开发利用的糖类物质,继而用来制备其他具有更高附加价值的产品。王娟^[29]以苦参药渣为原料,运用开放式发酵的方法,通过纤维素酶水解药渣制备L-乳酸,结果表明:在最适宜的条件下,苦参药渣的产糖率十分可观,并且最适宜的发酵方式为开放式同步糖化发酵,该研究为乳酸的生产提供廉价易得的原料,具有广阔的应用前景。杨金凤等^[30]采用纤维素酶水解经过稀硫酸预处理的甘草药渣,并从多种可变因素出发,以探寻酶解甘草药渣的最适合条件,结果表明:在最适条件下以纤维素酶水解甘草药渣的产糖量最大可以达到70.93 mg/g。

2. 作为造纸原料

纤维含量高的各种植物资源备受造纸生产工业的青睐,目前在实际生产中大多以木浆为主要的造纸原料,其在各种原料中占比可达90%以上^[31]。中药渣中植物纤维含量较高,因此可以成为很好的造纸原料。而且回收利用中药渣资源不仅可以避免因废弃药渣的过度排放而造成的环境污染,还可以避免因庞大的木浆需求而带来的森林资源破坏。因此采用中药渣作为造纸原料可以在保护环境的同时节约大量资源,具有重要的现实意义。袁琳^[32]考察了香茶菜药渣的茎秆

用作制浆造纸原料的可行性,以及达成实验目的的最佳工艺条件,结果表明香茶菜药渣的制浆得率虽然在一定范围内低于其他常用造纸原料,但其应用潜力和实用价值仍值得肯定。

1.2 木质纤维素简介及其研究现状

虽然近些年来我国对中药渣的资源化利用的推广已取得一定成效,但是现有的资源化利用方式,如堆肥、生产动物饲料和制备能源物质等大多只是对中药渣资源一次性利用,这依旧是一种潜在的资源浪费。中药渣有着很高的利用价值以及很强的可转化能力,因此应该对中药渣实施进一步的高效和高值化利用,充分释放其潜在利用价值。中药渣中的木质纤维素含量丰富,因此中药渣是一种非常重要的木质纤维素资源。木质纤维素资源是地球上存在的含量最大的可再生资源中的一员,木质纤维素主要由质量分数为40%~50%的纤维素、25%~30%的半纤维素、15%~20%的木质素以及含量较少的其他物质组成^[33]。木质纤维素可以进一步转化为多种形式的高附加值化学品和深度加工产品,例如生物燃料、各类醇和有机酸以及高分子材料等。在各种传统能源例如各种化石燃料等逐渐供给紧张以及环境不断恶化的当今社会,充分开发和合理利用木质纤维素生物资源对世界各国都具有着极其重要的战略意义。

要对木质纤维素进行充分高效的利用,最关键的环节就是要对木质纤维素原料采取合适的预处理方法。木质纤维素的三种主要组分之间的联系相当紧密,其中半纤维素充当着存在于其他两组分之间的分子胶粘剂,而具有三维立体结构的木质素则作为维持整体稳定形状的骨架,像是“保护层”一样围绕着纤维素和半纤维素,并加固着整体的结构^[34],与此同时纤维素具有着很高的结晶度,因此木质纤维素具有相当高的顽抗特性,很难被酶或者微生物降解,因此寻找到行之有效的预处理方法是对木质纤维素的进一步研究的首要之举。

1.2.1 纤维素的研究现状

纤维素为植物细胞壁内最重要的组成部分之一,作为一种多糖化合物,它在自然界中拥有最为广泛的分布和最为丰富的自然含量^[35]。行之有效的预处理操作是充分合理利用纤维素的前提,目前工业上已经有了多种较为常用的预处理方法。

然而迄今为止被广泛研究报道过的预处理方法大多存在着操作成本昂贵、试剂回收难度大和造成环境污染等问题，因此进一步的研究是必不可少的。近些年来多种新型预处理方法逐渐成为国内外研究的热点，相比较传统的预处理方法而言，这些新方法通过引入新型预处理试剂和预处理工艺，大大提高了预处理效率，同时也减少了对环境的污染。例如使用新型有机溶剂 γ -戊内酯对木质纤维素进行预处理可以通过渗透作用破坏纤维素和半纤维素之间的化学键，从而获得结构几乎完全没有发生变化的纤维素、半纤维素和木质素，进而用于生产高附加值的化学品，并且相较于其他有机溶剂而言， γ -戊内酯具有残留溶剂易回收、环境友好性高和成本节约等显著优点^[36]。目前国内外的研究人员对各种纤维素基材料以及纤维素衍生物在实际生产生活中的应用展开了广泛的研究。王均凤等^[37]通过对国内外大量相关文献的总结与分析，发现使用离子液体法制备的再生纤维素纤维的断裂强度和聚合度要明显强于传统的粘胶纤维，与此同时它的吸湿性与透气性都要比棉纤维好，因此再生纤维素纤维非常适合应用于纺织业，以满足日益扩大的需求市场。王双成等^[38]使用石墨烯粘胶纤维进行改性，制得了经改性的再生纤维素纤维，石墨烯的加入赋予了再生纤维素纤维多种优良的附加功能，使纺织出来的面料更具功能性，使改性纤维的附加价值大大增加。基于其绿色环保无公害和可在环境中自然降解的特点，各种纤维素衍生物和纤维素基材料也可广泛应用于食品领域。胡建雪^[39]采用新型弹射式蒸汽闪爆技术对秸秆进行预处理制得纳米纤维素纤维，并探究其在食品领域内的应用，结果表明纳米纤维素纤维的膨胀力、一定条件下的表观粘度、吸附胆盐和胆固醇的能力都要远远高于小麦不溶性膳食纤维，并且在使用辛烯基琥珀酸酯化改性后的纳米纤维素纤维的疏水性增强。乳酸是一种重要的工业原料，它具有旋光性，分为 L 型和 D 型，这两种异构体在各种工业领域都具有着广泛的应用，因此各国研究人员逐渐将视线放在了用纤维素制备乳酸的研究上。刘晔^[40]以选取适合用来制备 D-乳酸的纤维素原料为出发点，使用两种已几乎不含木质素的已被使用过的印刷纸，以及廉价易得的秸秆作为发酵原料，在预处理和发酵之后得到水解产物，并对得到的产物和后续的产酸效果进行分析总结，结果表明采用两种印刷纸水解发酵制备 D-乳酸与秸秆发酵相比虽然在速度上有些许差距，但转化率并无显著差异，以及使用办公用纸水解液发酵产 D-乳酸的效果最好。

1.2.2 半纤维素的研究现状

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/668010127034006067>