

碱处理对汉麻皮氯仿萃取物的影响

赵小泷¹, 杨力生², 金彪¹, 李荣霞¹, 周文龙¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 宁波出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315192)

摘要: 运用气质联用技术,对汉麻皮的氯仿萃取物进行了测定分析。研究表明,汉麻皮的氯仿萃取物中仍然明显有大麻中的特殊化学成分——四氢大麻酚(THC)存在。四氢大麻酚会在汉麻的普通化学脱胶处理(碱处理)中被有效去除,这说明在汉麻纺织商品中不会含有大麻酚物质,汉麻纺织产品是安全的,同时也说明四氢大麻酚物质可能与汉麻皮的胶类物质有一定的关系。在一定条件下,碱处理 60 min 后纤维中将不会存在四氢大麻酚。汉麻皮氯仿萃取物中主要还含有十六酸和十八烷酸等物质。

关键词: 汉麻; 碱处理; 四氢大麻酚; 工艺纤维

中图分类号: TS121 **文献标志码:** A

0 引言

汉麻,一年生草本植物,是经过改良后有毒成分明显降低的大麻,其四氢大麻酚含量低于 0.3%^[1]。汉麻易种植,对环境、土壤质量和养分要求不高,几乎不需要杀虫剂和抑草剂,近年来种植范围在逐步扩大^[2]。

与其他天然纤维素纤维相比,汉麻纤维不仅具有吸湿散湿快、透气性能好等共性,还具有抗霉抑菌、防紫外线、消散音波等特殊功能^[3]。汉麻纤维天然的抗菌性是由其特殊的附生物引起的。文献^[4]表明,汉麻纤维中含有大量的酚类物质,这些酚类物质可能是汉麻抗菌的主要原因。研究表明,汉麻植株含有 400 多种化学物质,其中 60 多种酚类物质是汉麻所特有的。在这 60 多种酚类物质中,主要有四氢大麻酚(THC)、大麻二酚(CBD)、大麻酚(CBN)、大麻萜酚(CBG)、大麻环萜酚(CBC)。这些酚类物质被认为具有天然的杀菌消毒作用^[5]。其中,四氢大麻酚含量最多,对人的中枢神经系统和心血管系统有明显影响,会严重损害人的身心健康^[6]。目前对于汉麻皮中四氢大麻酚等酚类物质的分离鉴定已

经有一定的成果,但是对于纺织品上是否存在四氢大麻酚等大麻酚类物质,及其含量对人体是否有害,目前国内研究较少。普通汉麻产品中是否有四氢大麻酚类物质是消费者关注的内容。

以汉麻为研究对象,对汉麻皮的氯仿萃取物进行了研究,并结合普通的汉麻工艺纤维制备工艺,研究处理产物的氯仿萃取物的变化,为汉麻产品的制备生产、消费者的产品选用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 仪器与材料

实验仪器:Agilent 6890N 型气相色谱仪/5973I 型质谱仪(美国 Agilent 公司),HH-S4 数显恒温水浴锅(金坛市晶玻实验仪器厂),R201D 旋转蒸发器(巩义市英峪高科仪器厂),SHB-III 型循环水真空泵(巩义市英峪高科仪器厂)。

实验材料与药品:棉花(浙江春江轻纺集团提供);苧麻、亚麻、汉麻工艺纤维、汉麻皮(均由宁波雅戈尔集团股份有限公司提供)。甲醇(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司)、氯仿(分析纯,浙江杭州大方化学试剂厂)。

1.2 实验与测试方法

四氢大麻酚的分子结构如图1所示。它是多种异构体的混合物,呈油状液体,沸点为155~157℃。汉麻中各组分易溶于氯仿、醋酸、石油醚等,为了能完全提取四氢大麻酚。本文选用氯仿作为萃取溶剂,选择甲醇为溶剂溶解后进样分析^[7]。取棉、苧麻、亚麻、汉麻皮、汉麻工艺纤维的10 g,烘干待测。

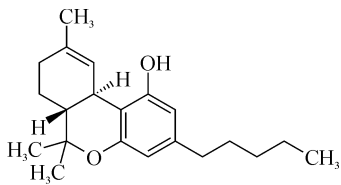


图1 四氢大麻酚分子结构

另称取汉麻皮6份,每份约10 g,浴比1:15,在100℃的水浴锅中用10 g/L的氢氧化钠溶液分别处理一定时间,将处理完的汉麻用蒸馏水洗至中性,在60℃的烘箱中烘干,待测。

将上述待测样用300目尼龙滤布包好,放入索氏萃取器中,采用氯仿回流萃取24 h。将萃取液在旋转蒸发仪减压蒸馏至干后加入1 mL甲醇,重新溶解萃取物,溶液过4.5 μm滤膜,滤液存于小玻璃瓶待测。

将提取液进行气质联用分析。采用DB-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);MSD检测器;氦气流速1 mL/min;进样口温度180℃;柱温200℃;升温速度5℃/min;停留时间20 min;四级杆温度150℃;离子源温度230℃;接口温度280℃;进样量1 μL;质谱电离方式为EI,电压70 eV,扫描范围40~380 mau。将扫描所得质谱图与计算机图谱(NIST)进行比对分析。

残胶率的测定主要参考国标GB/T18147.2—2008,利用汉麻纤维中各组分对不同化学试剂反应的不同,逐次脱去果胶、半纤维素、纤维素,剩余木质素,求出残胶率。残胶率表示不同时间碱处理后汉麻皮中的果胶、半纤维素、木质素等的残留量。

2 结果与讨论

2.1 汉麻皮氯仿萃取物的主要成分

棉、苧麻、亚麻、汉麻等纤维素纤维中溶于氯仿与甲醇的挥发性成分主要为一些分子量较低且易溶于有机溶剂的胺、有机酸类。由棉、苧麻、亚麻、汉麻皮、汉麻工艺纤维氯仿萃取物气相色谱图(图2)知,各种纤维氯仿萃取物在保留时间为5.17 min,6.60 min处有明显的色谱峰。通过质谱得出物质种类,几种天

然纤维素纤维中主要检测到的有十六酸(5.17 min)和十八烷酸(6.60 min),为天然纤维素纤维常见的有机酸。其中苧麻萃取物中的十八酰胺(8.40 min)为天然纤维中所含有的一般胺类物质。

比较各种纤维萃取物的气相色谱图(如图2),只有汉麻皮萃取物在10.20 min左右具有明显的色谱峰。图3为汉麻皮氯仿萃取物在10.20 min处流出物的质谱图和四氢大麻酚的标准图谱。从对比图可以看出,该物质的分子离子峰和碎片离子峰与四氢大麻酚的标准图谱十分相似,根据匹配率99%,基本可以确定保留时间为10.20 min左右的物质为四氢大麻酚。其他几种大麻酚没有检测到。

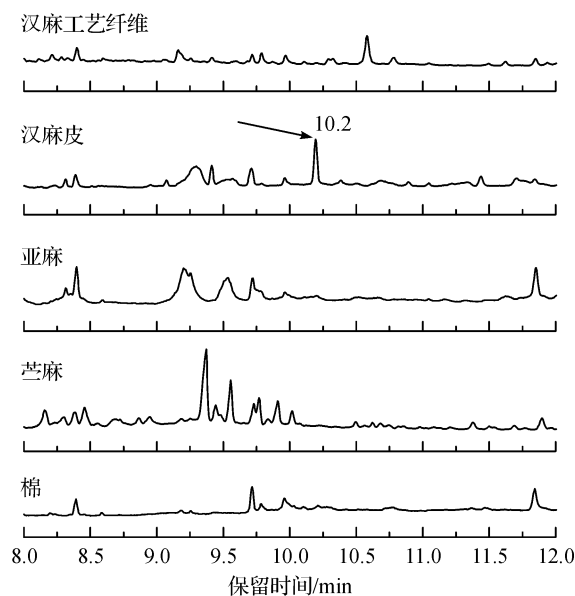


图2 各种纤维氯仿萃取物的气相色谱

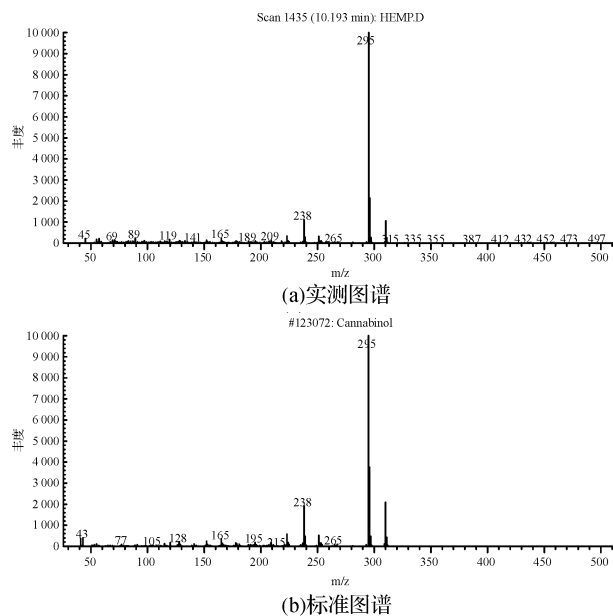


图3 四氢大麻酚质谱对比

图2显示,汉麻工艺纤维的氯仿萃取物气相色谱图在10.20 min左右没有成分流出,从而说明汉麻工艺纤维中没有四氢大麻酚物质。

实验结果表明,汉麻皮与其他纤维素纤维一样,在氯仿萃取物中,含有十六酸(5.17 min)和十八烷酸(6.60 min)等物质,同时含有特殊的四氢大麻酚物质。

2.2 碱处理对汉麻皮中四氢大麻酚含量的影响

汉麻工艺纤维为汉麻皮经过脱胶、漂白等一系列处理之后的纺纱纤维。化学脱胶法是我国目前汉麻脱胶工业生产中使用的主要方法,利用原麻中的果胶质和纤维素成分对无机酸、碱、氧化剂作用的稳定性不同,通过碱液煮练、水洗等化学、物理机械手段去除原麻中的果胶质成分,保留纤维素,以达到工业上对汉麻脱胶质量的要求^[8]。最常见的是碱脱胶法。本文对汉麻皮进行碱处理制备工艺纤维,对不同处理时间的汉麻皮进行氯仿萃取,并用气质联用技术进行了测定分析。汉麻皮经不同时间处理后萃取物的气相色谱图,结果如图4所示。比较不同时间碱处理后汉麻皮萃取物的气相色谱图,发现经过15、30、45 min碱处理的汉麻皮萃取物还含有四氢大麻酚,而经过60 min碱处理后的汉麻皮萃取物中,没有发现四氢大麻酚。延长处理时间为90 min时,汉麻皮萃取物中也没有四氢大麻酚。比较不同碱处理时间汉麻萃取物的气相色谱图,发现随着碱处理时间的延长,10.20 min处的色谱峰峰面积逐渐减小,直至60 min时,色谱峰消失。该峰面积随汉麻皮碱处理时间的变化如图5所示。

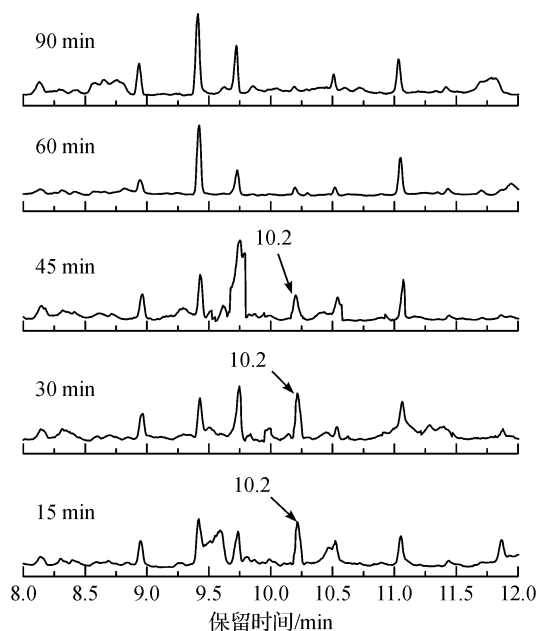


图4 不同时间碱处理后萃取物气相色谱

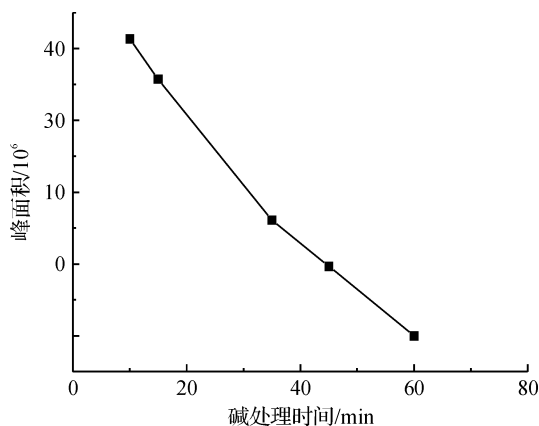


图5 不同时间碱处理与色谱峰面积的关系

高温碱处理对汉麻皮的作用主要是脱去纤维中的半纤维素、木质素和果胶质^[9]。残胶率表示不同时间碱处理后汉麻皮中的果胶、半纤维素、木质素等的残留量,实验结果如图6所示。从图6可以明显看出,45 min前碱处理时间对胶质含量影响明显,随着碱处理时间的增加,胶质不断脱落,未处理汉麻皮残胶率为36.9%,最后胶质减少为15.9%左右。脱落速度由快变慢,在45 min之后,残胶率基本不变,胶质基本不再脱落。

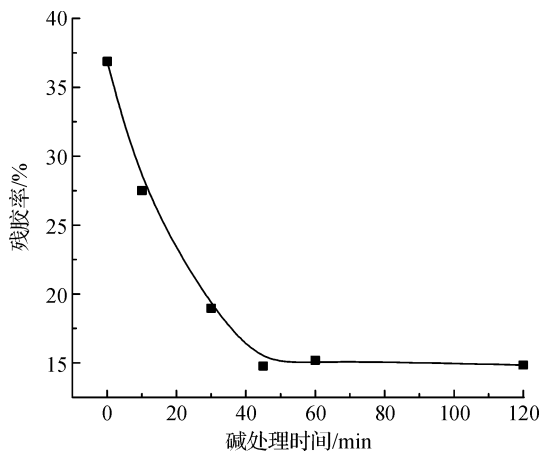


图6 不同时间碱处理与汉麻皮残胶率的关系

对不同时间碱处理的汉麻皮纤维进行表面形貌分析,结果如图7所示。可以从电镜图中明显看出,麻皮表面附着了大量的胶质;随着碱处理时间的延长,胶质逐渐从麻皮表面脱落,脱落现象明显;碱处理10 min后,汉麻皮表面胶质已经较多地被去除,45 min后,表面胶质变成颗粒状,含量较之前明显减少,直至60 min时,汉麻表面胶质不明显,纤维得到分离。

结合碱处理对汉麻附生物四氢大麻酚和胶质的影响,从实验结果可以看出汉麻中的四氢大麻酚减少和汉麻表面的胶质脱落存在一定关系。汉麻中的

四氢大麻酚会随着碱处理不断脱落。足够长时间的碱处理会使其完全脱落。从本文的实验结果看,汉麻植株虽然经过了生物工程改良,但仍然含有四氢大麻酚,而且比其他酚类物质含量高得多,但普通的汉麻纺织品由于都经过了碱脱胶处理,将不会有四氢大麻酚存在,消费者完全可以放心。

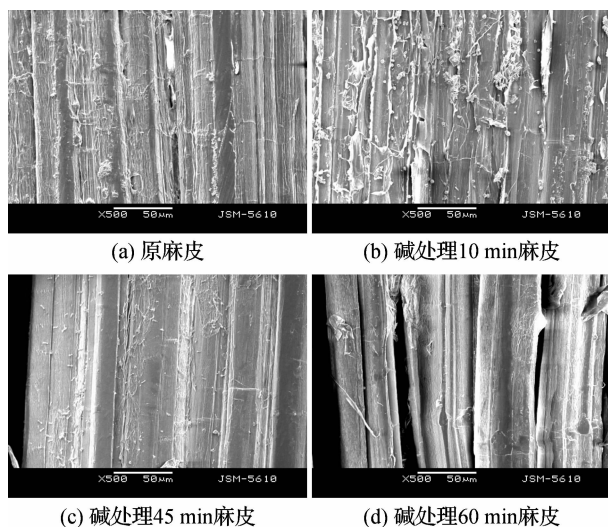


图7 汉麻皮表面形貌

3 结论

现有的汉麻皮氯仿萃取物中主要含有十六酸(5.17 min)和十八烷酸(6.60 min)等物质,同时含

有特殊的四氢大麻酚物质。四氢大麻酚在普通的化学脱胶处理(碱处理)中,被有效去除。在实验条件下,碱处理60 min后纤维中的四氢大麻酚将会完全去除。研究表明,四氢大麻酚物质与大麻的胶类物质有一定的联系,可以通过普通的脱胶处理完全去除。在汉麻纺织商品中不会含有大麻酚类物质。

参考文献:

- [1] 张建春. 汉麻纤维的结构与性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] Van der Werf H M G, Mathijssen E W J M, Haverkort A J. The potential of hemp (*Cannabis sativa* L.) for sustainable fibre production: a crop physiological appraisal[J]. *Ann Appl Biol*, 1996, 129: 109-123.
- [3] 来红林. 大麻纤维性能初探[J]. *上海纺织科技*, 2004, 32(3): 10.
- [4] 周永凯, 张建春, 张 华. 大麻纤维的抗菌性及抗菌机制[J]. *纺织学报*, 2007, 28(6): 12-15.
- [5] 龚 飞. 汉麻纤维及其应用[J]. *山东纺织科技*, 2010, 34(3): 48-51.
- [6] 郭宇姝, 冯建林, 刘 勤, 等. GC-MS法测定火麻中9-四氢大麻酚的含量[J]. *中国药房*, 2008, 19(3): 201-202.
- [7] 彭兴盛. 毛细管气相色谱法对大麻中主要成分的定性定量分析[J]. *色谱*, 1998, 16(2): 170-172.
- [8] 金 钢. 大麻脱胶方法的研究进展[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2009, 33(4): 140-144.

Influence of Alkaline Treatment on Chloroform Extract of China-Hemp

ZHAO Xiao-shuang¹, YANG Li-sheng², JIN Biao¹, LI Rong-xia¹, ZHOU Wen-long¹

(1. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315192, China)

Abstract: This paper tests and analyzes chloroform extract of China-hemp using gas chromatography-mass spectrography technology. The research shows that the special chemical component in hemp-THC still exists in chloroform extract of China-hemp. THC will be effectively removed in general chemical degumming treatment (alkaline treatment) of China-hemp, indicating that China-hemp textile goods do not contain Cannabinol and China-hemp textile products are safe and that THC might have certain relationship with gum substance of China-hemp. Under certain conditions, fiber subject to alkaline treatment for 60 min will not have THC. Chloroform extract of China-hemp also contains hexadecanoic acid and octadecanoic acid etc.

Key words: China-hemp; alkaline treatment; tetrahydrocannabinol; processing fiber

(责任编辑: 许惠儿)