

环保离子液体在农业资源中的应用进展

胡小梅¹, 张必弦², 高云飞², 曲迎近³

(1. 东北农业大学 生命科学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2. 黑龙江省农业科学院, 黑龙江 哈尔滨 150086;

3. 黑龙江省农业科学院 园艺分院, 黑龙江 哈尔滨 150069)

摘要:离子液体作为环境友好的“绿色”溶剂和“可设计”溶剂获得了广泛关注。离子液体能有效地萃取和分离中草药成分, 为植物纤维素溶解、再生及其衍生物制备, 以及生物柴油制备提供了高效、经济、环保的制备途径。现综述离子液体在农业资源中的应用进展。

关键词:离子液体; 中草药; 纤维素; 生物柴油

中图分类号:S 567 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)16-0213-03

离子液体多为有机阳离子和无机阴离子组成, 熔点低于 100℃。离子液体被认为是环保反应溶剂, 具有热稳定性、物理化学稳定性、无可燃性、低挥发性、强溶解性, 以及回收和重复利用性等特点。离子液体可以通过改变阳离子或者阴离子结构进而改变其物理、化学性质, 可以引入功能基团使其具有特殊功能, 因此离子液体还被称为“可设计溶剂”。近年来, 离子液体吸引了研究者在农业领域研究和应用的浓厚兴趣。

1 离子液体在植物药用成分提取中的应用

植物药用成分提取的传统方法存在杂质多、流程长、分离纯化困难、有机溶剂污染环境等问题, 建立高效、环保的提取方法是中草药应用的前提条件, 离子液体符合绿色化学的一系列特点使其作为萃取剂被研究和应用。

1.1 离子液体萃取法

阿魏酸和咖啡酸具有消炎、抗癌, 以及调节人体免疫功能等多种功能。2007 年, 张玮等报道了 2 种离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [BMIM]PF₆ 和 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [HMIM]PF₆ 对当归、川芎、蒲公英中阿魏酸和咖啡酸具有较好的选择萃取能力, 萃取效率可达 90%, 高于二氯甲烷, 且 [BMIM]PF₆ 优于 [HMIM]PF₆^[1]。2011 年, 郭艳艳等从具有抗雄性生育活性和抑菌作用的鹿藿根的 70% 乙醇粗提物中, 用 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 [BMIM]BF₄ 离子液体作为提取剂成功分离了鹿藿根中 3 种异黄酮类化合物。该研究利用异黄酮在水及离子液体中分配系数不同, 实现离子液体选择性提取分离^[2]。

1.2 离子液体微波辅助萃取法

微波提取技术具有快速、高效等特点, 广泛应用于中草药成分提取。离子液体具有较好的溶解性, 以及

较好微波吸收性, 可以作为溶剂和微波吸收剂。因此, 离子液体辅助微波萃取技术应用于中药成分提取成为了研究热点。

2007 年, 杜甫佑研究了离子液体萃取石蒜中石蒜碱、力可拉敏和加兰他敏生物碱。离子液体作为萃取剂效率高于有机溶剂乙醇。其中氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 [BMIM]Cl 萃取效率最高, 且微波辅助萃取要比加热回流萃取和室温浸泡萃取的效率。以 1.0 mol/L [BMIM]Cl 溶液为萃取剂, 液固比为 15 mL:1 g, 在 80℃ 的条件下, 微波辅助萃取 10 min, 石蒜碱、力可拉敏和加兰他敏生物碱的萃取率分别为 2.730、0.857 和 0.179 mg/g^[3]。[BMIM]Cl 的高效性可能因为其氢键作用力较大, 与生物碱形成作用力较强。在此基础上, 杜甫佑考察了离子液体溴化 1-丁基-3-甲基咪唑 [BMIM]Br 作为溶剂萃取虎杖和菝葜中的多酚类化合物, 番石榴叶中的没食子酸、鞣花酸和槲皮素, 以及杨梅叶中的杨梅素和槲皮素, 一次萃取率均高于 80%, 同时建立了离子液体微波辅助萃取/高效液相色谱联用测定中草药中有效成分的分析方法^[4]。

2010 年以来, 更多的研究者探讨了离子液体应用于植物药用成分提取。朱小娟采用离子液体 [BMIM]Cl 辅助微波萃取法研究了从薄荷草中萃取薄荷醇, 最佳条件为, 离子液体浓度 2.0 M, 浸泡时间为 1 h, 微波功率 440 W, 微波时间 10 min 以及固液比为 1:15。又利用该方法从牡丹皮中萃取丹皮酚, 离子液体浓度为 1.0 M, 微波时间为 6 min, 微波功率为 33% 的额定输出功率, 固液比为 1:20^[5]。与传统方法相比, 萃取率均得到提高。李庆龙等考察了离子液体 [BMIM]BF₄ 和水的混合溶剂微波辅助萃取金银花中的绿原酸。研究表明, [BMIM]BF₄ 与水体积比为 4:11; 微波功率 600 W 的条件下, 萃取 9 min, 绿原酸萃取效率达 1.475%^[6]。张之达等合成了离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺鎓盐 ([BMIM]Tf₂N) 作为萃取剂, 考察了离子液体微波辅助萃取川芎中的洋川芎内酯和藁本内酯。川芎内酯类化合物是川芎中重要的化学成分, 具有活血化瘀的作用。研究表明, 温度条件是影响萃

第一作者简介: 胡小梅(1982-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为药物化学和植物化学。E-mail: huxiaomei1982@163.com。

基金项目: 黑龙江省教育厅海外学人科研资助项目(1251H011); 黑龙江省博士后资助项目(LBH-Z10240)。

收稿日期: 2011-07-05

取率的主要因素,在 180℃ 条件下,3 种内酯类化合物萃取效果较好,1 min 内达到平衡。微波辅助法对藁本内酯萃取效率相比回流萃取法提高 46%^[7]。

挥发油的止痛、抑菌、调节内分泌、提高细胞组织活性等多种作用,在医药、美容护肤等方面都获得了广泛应用。孙晔利首先用离子液体 [HMIM]PF₆ 常压微波辅助无溶剂提取法分别对陈皮和生姜中的挥发油组分进行提取,时间为 18 min,而传统水蒸馏法的提取时间为 180 min。孙晔又采用离子液体高压微波辅助非极性溶剂提取法提取了八角茴香和丁香中的挥发油。与传统方法相比,离子液体辅助技术缩短提取时间,节约能源。离子液体吸收微波能,使样品迅速加热,而对挥发油的质量没有任何影响^[8]。

2 离子液体在植物纤维素溶解与衍生物制备中的应用

植物纤维素是造纸业和纺织业的主要原料,其衍生物广泛应用于食品、日化、医药、印染等领域,是重要的可再生资源。但天然纤维素分子内和分子间存在氢键,具有较高结晶度,不易溶解于传统有机溶剂,已成为该领域发展的瓶颈。

2.1 纤维素的溶解

对于离子液体应用于纤维素溶解比较有影响力的研究是 Rogers 研究组对咪唑型阳离子和配位型阴离子的离子液体如 [BMIM]Cl、[BMIM]Br 以及非配位型离子液体 [BMIM]BF₄、[BMIM]PF₆ 对纤维素溶解能力的研究。[BMIM]Cl 溶解能力最强,而 [BMIM]BF₄ 和 [BMIM]PF₆ 不易溶解纤维素。另外,随着阳离子咪唑环上烷基链长度增加,溶解性减弱。当咪唑环上引入烯丙基,溶解效果较好^[9]。任强等制备了离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑 [AMIM]Cl,80℃ 条件下,30 min 可溶解纤维素 5%,溶解时间增加,溶解度可达 14.5%。[AMIM]Cl 熔点和黏度都较低,比 [BMIM]Cl 更适合作为反应溶剂^[10]。罗慧谋等合成了功能化离子液体氯化 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑盐,在 70℃ 条件下,纤维素溶解力达到 5%~7%。由于阳离子侧链上羟基以及阴离子 Cl 均可与纤维素分子上的羟基形成氢键,因此加速了纤维素溶解^[11]。Kilpelainen 等发现木材可溶解于 [BMIM]Cl 和 [AMIM]Cl 2 种离子液体中,且在相同温度和溶解时间的条件下,溶解度相似^[12]。Fort 等也报道了木材在离子液体 [BMIM]Cl 中易溶解。木材各组分溶解后,添加沉淀剂,纤维素得以沉淀再生,而且再生纤维素中几乎不含木质素^[13]。

2.2 再生纤维素和纤维素衍生材料的制备

通过纤维素在离子液体中的溶解与再生可以制备不同形态的再生纤维素,如纤维素纤维、纤维素薄膜、纤维素粉末等,也可以加入特殊添加剂制备功能化的纤维素新材料。Turner 等将微晶纤维素在微波脉冲加

热下溶解于 [BMIM]Cl 中,然后将漆酶加到过冷溶液中,制备了一种漆酶的再生纤维素膜,并且将功能化纤维素膜应用于酶反应^[14]。王勇等将纤维素溶解于 [AMIM]Cl 中,利用超临界 CO₂ 技术制备了具有光催化活性的纳米 TiO₂/再生纤维素复合膜^[15]。Egorov 等把纤维素和用于重金属离子监测的分析试剂一起溶于离子液体,然后用水将这种功能化纤维素沉淀出来,制备了具有定量检测重金属离子性能的纤维素薄膜^[16]。

对纤维素改性也是开发纤维素衍生材料一种有效方法。Ren 等将麦草半纤维素溶解于 [BMIM]Cl 中,乙酸酐为酰化试剂,碘为催化剂,进行乙酰化反应,半纤维素酰化产物收率为 70.5~90.8%,取代度在 0.49~1.53 之间^[17]。Xie 等以离子液体为溶剂溶解木材,以乙酰氯、苄基氯和乙酸酐作酰化剂,在 70℃,以及添加吡啶的条件下,反应进行 2 h,获得取代度较高的木质纤维素酯。将异氰酸苯酯加到木材的 [BMIM]Cl 中,获得苯氨基甲酰化木质纤维材料^[18]。

3 离子液体在植物油制备生物柴油中的应用

随着石油、天然气等不可再生资源的日益短缺,利用农业资源开发生物能源成为研究热点。将植物油转化为生物柴油以满足能源不足受到了广泛关注。传统工艺多使用强酸强碱催化,存在腐蚀性强、生产过程复杂、催化剂难回收、废液处理难等问题。

3.1 离子液体作为反应溶剂

离子液体作为反应溶剂,添加额外催化剂或者利用酶催化植物油制备生物柴油。刘作华等报道了在 [BMIM]BF₄ 中,由 NaOH 催化菜籽油油脂交换反应。离子液体具有增溶作用,减小皂化现象,提高酯交换率^[19]。Ha 等报道了 23 种离子液体分别作为溶剂,固定化脂肪酶催化大豆油制备生物柴油,并确定了最佳反应条件,酶用量为油质量的 2%,反应时间为 12 h,反应温度为 50℃,离子液体 [EMIM]TfO 中,生物柴油产率最高,达 80%,相比正丁醇为溶剂的产率提高 15%^[20]。

3.2 离子液体作为催化剂

离子液体作为催化剂催化酯交换反应制备生物柴油获得了较好的研究成果,王文魁等考察了 Lewis 酸离子液体 [BMIM]Cl/AlCl₃ 催化大豆油制备生物柴油。结果表明,温度 70℃,醇油比为 15:1,离子液体用量为油质量 4%,振荡频率为 300 次/min,反应时间 25 h,甘油收率为 67.9%,离子液体可重复使用^[21]。但氯铝酸盐类离子液体对水和空气较敏感,功能化离子液体的设计、合成称为研究热点。

2006 年,吴芹等制备了磺酸类离子液体作为催化剂催化棉籽油酯交换反应(图 1)。吡啶丁烷磺酸硫酸氢盐催化性能最强,反应温度为 170℃,醇、油、离子液体摩尔比为 12:1:0.057,反应时间为 5 h,脂肪酸甲酯产率达 92%^[22]。

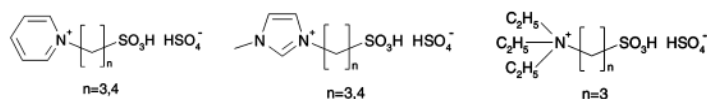


图 1 酸性功能化离子液体结构式

勒福全等考察了离子液体 1-丁基吡啶硫酸氢盐 [BPy]HSO₄ 催化蓖麻油酯交换反应制备生物柴油, 常压回流条件下, 醇油摩尔比为 9:1, 催化剂用量为 8%, 反应进行 8 h, 甲酯收率为 96.7%^[23]。李胜清等研究了 1-己基-3-甲基咪唑硫酸氢盐催化菜籽油酯交换反应, 90℃ 条件下, 醇油比为摩尔比为 15:1, 离子液体用量为油质量 8%, 反应进行 18 h, 生物柴油收率为 94%^[24]。2011 年, 郭峰等报道了同时具有 Lewis 酸和 Bronsted 酸性的一系列离子液体作为催化剂一步法催化粗榨高酸值小桐子油酯化反应制备生物柴油。其中以 [BMIM]CH₃SO₃/AlCl₃ 为催化剂, 生物柴油产率最高, 可达 99.7%。以上离子液体均可重复使用, 反应效率无明显降低^[25]。

4 结论

由于离子液体由有机阳离子和无机阴离子组成, 具有较强的极性, 因此对极性较大的中草药成分具有较好的溶解性和萃取性, 利于离子液体作为萃取剂。同时, 离子液体对微波具有强的吸收和热转换能力, 可作为微波吸收剂。因此离子液体微波辅助萃取法的萃取效率较高, 对萃取物具有较高的选择性, 溶剂消耗量少。卤盐类离子液体对纤维素溶解效果较好, 主要由于其阴离子与纤维素分子羟基形成较强氢键, 促使纤维素分子内和分子间的氢键作用力减弱, 因此加速了纤维素的溶解。可以在溶解前, 也可以在溶解后加入功能添加剂制备具有特殊作用的新型纤维素材料。但无论离子液体作为中草药成分萃取剂或者纤维素溶剂, 其粘度较大, 扩散能力较差, 因此今后工作需集中于建立降低离子液体的粘度方法以及功能化离子液体的设计合成。功能化离子液体应用于植物油制备生物柴油, 效率较高, 性能较好, 避免了使用额外的催化剂, 建立了方便, 经济又环保的绿色合成途径。离子液体应用于农业领域仍在刚起步阶段, 离子液体即将进入大规模生产和应用, 离子液体作为环境友好绿色溶剂具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] 张玮. 疏水性离子液体萃取分离中草药中阿魏酸和咖啡酸的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.
- [2] 郭燕燕, 尹卫平, 刘普, 等. 离子液体提取分离鹿藿中异黄酮化合物[J]. 应用化学, 2011, 28(5): 537-541.
- [3] 杜甫佑, 肖小华, 李攻科. 离子液体微波辅助萃取石蒜中生物碱的研究[J]. 分析化学, 2007, 35: 1570-1574.

- [4] 杜甫佑. 离子液体微波辅助萃取中药有效成分及其机理研究[D]. 广州: 中山大学, 2008.
- [5] 朱小娟. 离子液体在微波辅助提取中草药有效成分中的应用及其吸附去除的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [6] 李庆龙, 曲有乐, 欧阳长琨. 离子液体微波辅助萃取金银花中绿原酸的研究[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2010, 29(1): 30-33, 43.
- [7] 张之达, 陈吉平, 李长, 等. 离子液体微波辅助萃取川芎中内酯类化合物[J]. 过程工程学报, 2010, 10(3): 498-502.
- [8] 孙晔. 离子液体-微波辅助提取香料中的挥发性成分[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
- [9] 吴树新, 沈玉龙, 尹燕华, 等. 2005 年美国总统绿色化学挑战奖项目评述[J]. 现代化工, 2005, 25(7): 62-65, 67.
- [10] 任强, 武进, 张军, 等. 1-烯丙基, 3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究[J]. 高分子学报, 2003(3): 448-451.
- [11] 罗慧谋, 李毅群, 周长忍. 功能化离子液体对纤维素的溶解性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 233-235, 240.
- [12] Kilpelainen I, Xie H B, King A, et al. Dissolution of wood in ionic liquids[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(22): 9142-9148.
- [13] Fort D A, Remsing R C, Swatoski R P, et al. Can ionic liquids dissolve wood processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Green Chem, 2007, 9(1): 63-69.
- [14] Turner M B, Spear S K, Holbrey J D, et al. Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1379-1384.
- [15] 王勇, 张昊, 张军, 等. 纳米 TiO₂/再生纤维素复合膜的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 35-39.
- [16] Egorov V M, Smimova S V, Formanovsky A A, et al. Dissolution of cellulose in ionic liquids as a way to obtain test materials for metal-ion detection[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387(6): 2263-2269.
- [17] Ren J L, Sun R C, Liu C F, et al. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst[J]. Carbohydr Polym, 2007, 70(4): 406-414.
- [18] Xie H B, King A, Kilpelainen I, et al. Thorough chemical modification of wood-based lignocellulosic materials in ionic liquids[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(12): 3740-3748.
- [19] 刘作华, 陶长元. 微波-离子液体催化菜籽油制备生物柴油的研究[J]. 压电与声光, 2008, 30(5): 634-637.
- [20] Ha S H, Lan M N, Lee S H, et al. Lipase-catalyzed Biodiesel Production from Soybean Oil in Ionic Liquids[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 41: 480-483.
- [21] 王文魁, 包宗宏. 氯铝酸离子液体催化大豆油制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2007, 32(9): 51-53.
- [22] 吴芹, 陈和, 韩明汉, 等. B 酸离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 石油化工, 2006, 35(6): 583-586.
- [23] 勒福全, 牛宇岚, 李晓红. 离子液体催化蓖麻油酯制备生物柴油[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 162-164.
- [24] 李胜清, 刘俊超, 刘汉兰, 等. B 酸离子液体催化剂在生物柴油制备中的应用[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(2): 438-441.
- [25] 郭峰, 方真. 一种离子液体催化制备生物柴油的方法[P]. 中国: 专利号: CN201010578591.1, 2011.

Progress in the Application of Ionic Liquids in Agriculture

HU Xiao-mei¹, ZHANG Bi-xian², GAO Yun-fei², QU Ying-jin³

(1. College of Life and Science, Northeast Agricultural University, Harbin, Heilongjiang 150030; 2. Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086; 3. Horticulture Seb-academy of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150069)

Abstract: Ionic liquids as 'green' and 'designer' solvents received much attention. The application of ionic liquids provides a high efficient, economic and environmental friendly approach for the extraction and separation of Chinese traditional medicine, the dissolution and regeneration of cellulose and the synthesis of its derivatives, the preparation of biodiesel. In this paper, the recent achievements in the application of ionic liquids in agriculture were reviewed.

Key words: ionic liquids; Chinese traditional medicine; cellulose; biodiesel