

The Impact of the Different Preparation Technicson Properties of Wood Vinegar

Quanyuan Wei^{1,2}, Yongshui Qu², Xinxin Ma², Guangqing Liu²

1 Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing, China

2 Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China

quanyuan_wei@163.com

Abstract: The effect of 3 refining technique on properties of crude wood vinegar was tested. The results showed that the sedimentation filtration and distillation all made the index of the absorbency, acidity, soluble tar and refractivity be lower than the crude wood vinegar, and the refining techniques of the distillation, decompression distillation and rectification decreased the value of pH, but activated carbon adsorption increased the value of pH.

Keywords: Wood Vinegar, Refining Technique, Physical and Chemical Properties

木醋液精制工艺及其理化特性研究

魏泉源^{1,2}, 曲永水², 马欣欣², 刘广青²

1 北京市环境保护科学研究院, 北京, 中国, 100037;

2 北京化工大学, 北京, 中国, 100029;

quanyuan_wei@163.com

摘要: 采用静置、过滤、常压蒸馏 3 种精制工艺对木醋液原液进行精制试验, 结果表明: 3 种精制工艺均使木醋液的吸光度、总酸度、焦油溶解度、折光率有不同程度的降低, 常压蒸馏、减压蒸馏、精馏使木醋液 pH 值变小, 活性炭吸附则使木醋液 pH 值增大, 不同的精制工艺对木醋液理化性质的影响有一定的差异。

关键词: 木醋液; 精制工艺; 理化性质

1. 引言

木醋液是生物质热解得到的副产品, 主要成分除了有机酸之外, 还含有酚类、酮类、醛类、醇类及杂环类等化合物, 含量较少、种类繁多, 且因生产工艺和原料的不同而有所差异。随着对木醋液研究的不断深入, 木醋液作为天然物质的运用日益受到人们的重视, 除作为果蔬有机栽培、土壤改良、无公害农药添加剂、动物营养助剂外, 目前已向医药、保健品、化妆品等精深加工领域拓展, 如竹醋液在沐浴添加剂、食品添加剂、胃肠药、皮肤药等方面已经开辟了许多新的用途。但由于木醋液原液中含有焦油和其它对人体有害的物质, 且性质不稳定, 有的容易氧化, 有的容易聚合, 有的容易变色, 导致其应用范围受到一定的限制。近年来国内外市场对精制木醋液的需求量越来越大, 价格也比木醋液原液高, 因此对木醋液精制工艺技术的研究显得极为重要。目前国内外对木醋液采取的精

制方法主要有静置分离法、过滤法、蒸馏法、组合法、萃取法、装置法以及分配法等。而关于这几种精制工艺对木醋液理化性质影响程度及相互比较的研究不多, 作者为此以静置分离工艺所得的木醋液为原液, 依次经过过滤、常压蒸馏, 分别取滤液、常压蒸馏前 20% 馏分及全馏分, 分析所得精制木醋液的 pH 值、密度、水分含量、有机组分及含量等主要理化指标的变化, 旨在为木醋液生产企业选择木醋液的精深加工方法提供依据。

2. 材料与方

2.1. 试验材料

试验所用木醋液来自北京市环境保护科学研究院生物质气化站, 原料为秸秆机制棒, 干馏制气温度为 700~800℃, 由气化生成的粗木醋液经过 6 个月的自然静置分离得到。

2.2. 试验仪器与设备

METTLER TOLEDO DL31 型卡尔菲休水分测定仪（瑞士梅特勒-托利多公司），GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪（日本岛津公司），R-205 型旋转蒸发器，W202B 型升降恒温水浴锅，PHB-30.1 便携式酸度计，自行设计的蒸馏装置一套。

2.3. 试验方法与步骤

2.3.1. 木醋液精制

取木醋液原液按以下方法进行精制试验：1)静置：常温下静置 6 个月，取中间木醋液有效成分；2)过滤：过滤所用滤膜为 80 目 PVC 工业滤布三层，采用自行设计过滤装置常压过滤；3)常压蒸馏：温度为 140 ℃，多次重复，分别取前 20%的蒸馏组分及全部蒸馏组分。

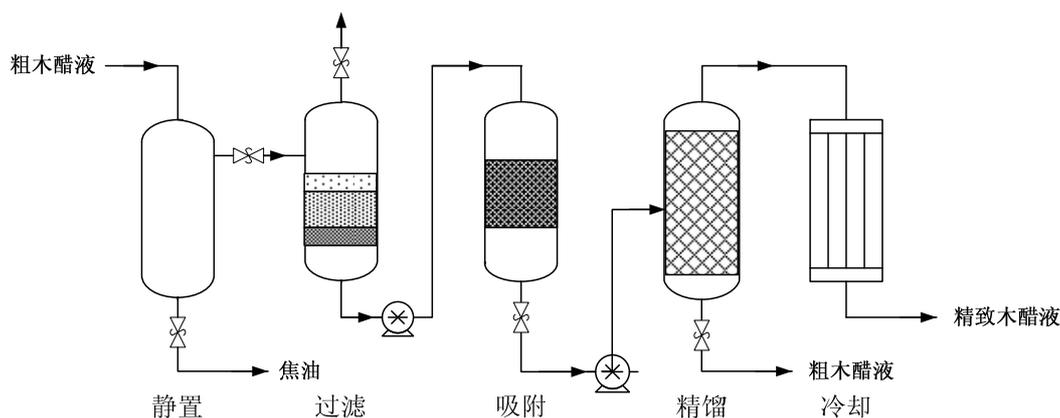


Figure 1. Curve: Wood vinegar refining process
图 1. 木醋液精制过程

2.3.2. 分析测试

取上述不同精制工艺所得精制木醋液进行分析测试：

1)pH 值用酸度计测定：采用 PHB-30.1 便携式酸度计测定其 pH 值，反复测定至相对偏差小于 2%；

2)密度用减量法测定：用注射器吸入待测样品，注入称量瓶中，用减量法称得样品的质量，准确到 0.1mg，计算出样品密度，反复几次至分析结果相对偏差小于 2%；

3)水分含量用卡尔菲休水分测定仪测定：标定 Karl Fischer 试剂直至标定值相差小于 1%，求得测定的平均值，并将其输入到滴定仪中，用注射器讲待测样品注入滴定瓶中，用

Karl Fischer 试剂滴定至终点，记录显示的测定结果，反复测定至分析结果相对偏差小于 2%；

4)有机组分的组分及含量用气-质联用仪（GC/MS）测定：待测样品 20g，用 10g 无水乙醚萃取分离，反复几次至萃取液质量不再增加，合并乙醚溶液，放置于干燥器中自然挥发浓缩至 10g，采用 GC/MS 测定样品中的有机成分及其含量。

3. 结果与分析

3.1. 不同精制工艺对木醋液基本理化性质的影响

Table 1. pH, density and color, moisture and organic content of wood vinegar
表 1 不同精制工艺木醋液 pH、密度、颜色、水分及有机含量

	pH	密度 g/mL	颜色	水分含量 wt%	有机含量 wt%
静置	3.43	1.1043	棕色、澄清	89.77	10.23
过滤	3.28	1.0184	黄色、透明	90.17	9.83
常压蒸馏	2.59	0.9808	浅黄、透明	85.92	14.08
蒸馏前 20%组分	2.76	0.9998	淡黄、透明	88.76	11.24

不同精制工艺得到的木醋液的基本理化性质见表 1。由表 1 可以看出，过滤、常压蒸馏及蒸馏前 20%

组分相对于静置处理的原液的 pH、密度均有所降低，颜色更淡更透明；过滤处理的水分高于静置处理的原

液，有机含量则有所降低；常压蒸馏及其前 20%组分的水分低于静置处理的原液，有机含量增加；其中常压蒸馏的有机含量相对增加了 37.60%。

3.2. 不同精制工艺对木醋液主要有机组分及含量的影响

Table 2. main organic composition and content of different refining process wood vinegar
表 2 不同精制工艺木醋液主要有机组分及含量

有机成分	分子式	分子量	静置 wt%	过滤 wt%	常压蒸馏 wt%	蒸馏前 20%馏分 wt%
乙酸	C2H4O2	60	5.57	44.79	27.22	51.19
丙酸	C3H6O2	74	0.31			
丁酸	C4H8O2	88	0.23			
丁烯酸	C4H6O2	86	0.12			
呋喃甲醛	C5H4O2	96	0.45	3.84	16.56	2.79
5-甲基-2-呋喃甲醛	C6H6O2	110			4.66	0.82
3-甲基-1, 2-环戊烯酮	C6H8O	96		1.52	4.35	0.99
2, 5-己二酮	C6H10O2	114			1.91	
2, 3-二甲基-2-环戊烯酮	C7H10O2	110			1.11	
环戊酮	C5H8O	84	0.13	1.07	2.12	
羟基丙酮	C3H5O2	74	1.57			
羟基丁酮	C4H8O2	88	0.21			
3-甲基-2-环戊烯酮	C6H8O2	112		2.03		
呋喃基乙酮	C6H6O2	110	0.18			
苯酚	C6H6O	94	0.41	9.1	12.58	12.45
2-甲基苯酚	C7H8O	108		1.82	10.175	
2, 4-二甲基苯酚	C8H10O	122			2.255	1.35
2, 3-二甲基苯酚	C8H10O	122			2.095	
3-甲基苯酚	C7H8O	108		3.78	0.195	
2-甲氧基-5-甲基苯酚	C8H10O2	138		1.2	0.95	
邻苯二酚	C6H6O2	110	0.38	6.33		
甲基苯二酚	C7H8O2	124	0.28	6.17		
2, 6-二甲氧基苯酚	C8H10O3	154		2.21		
邻/间/对-甲基苯酚	C7H8O	108				9.13
乙基苯酚	C8H10O	122				1.14
2-丙烯基丁酸酯	C7H10O2	128			0.76	
2-四氢呋喃甲醇	C5H10O2	102				1.05

通过气-质联用仪对不同精制工艺得到的木醋液的有机组分和含量进行了分析，由于样品中有机物种类较多，仅择取含量较多的有机成分进行比较，结果见表 2。分析表明，无论

分只有 6 种；常压蒸馏相对于静置处理的原液，总组分数增加了 2 种，两者相同的组分只有 4 种；蒸馏前 20%馏分中，有 9 种主要有机组分，只有 3 种组分和静置处理的原液相同。

在组分还是含量方面均存在差异。过滤处理相对于静置处理的原液，在 12 种最主要成分中，两者相同的组

3.3. 不同精制工艺对木醋液 C、H、及各类有机组分含量的影响

Table 3. organic acid, H, C and aldehydes ketones phenols content of different refining process wood vinegar
表 3 不同精制工艺木醋液的有机 C、H 及醛酮酚类的含量

	有机 C wt%	有机 H wt%	有机酸类 wt%	醛类 wt%	酮类 wt%	酚类 wt%
静置	4.6792	0.8286	78.15	3.72	8.48	5.74

过滤	4.4604	0.5394	44.79	3.84	4.62	30.61
常压蒸馏	7.5141	0.7945	27.22	21.22	9.49	28.25
蒸馏前 20%	4.7969	0.6103	51.19	3.61	0.99	24.04

由表 3 可见:

(1) 过滤处理所得木醋液和静置处理的原液相比,有机 C 含量降低 4.68%,有机 H 含量降低 32.27%,有机酸类减少 42.68%,醛、酚类分别增加 3.34%、432.88%,酮类减少 45.53%,主要是因为过滤过程中小颗粒焦油固体作为滤渣去除,降低了有机物含量,但是由于木醋液中的醛类和酚类有机物分子较小,溶于水,因而在全部有机物中的含量比重会增加;

(2) 常压蒸馏所得木醋液和静置处理的原液相比,有机 C 含量增加 60.58%,有机 H 含量增加 2.51%,有机酸类减少 65.19%,醛、酮、酚类分别增加 470.91%、11.88%、391.79%,这是由于木醋液的主要成分多数为小分子化合物,在本实验蒸馏温度下,易被分离出来,另外由于蒸馏温度高于水的沸点,因而大量水被蒸出,降低了所得组分的酸度;

(3) 常压蒸馏前 20%馏分和静置处理的原液相比,有机 C 含量增加 2.51%,有机 H 含量降低 26.35%,有机酸类减少 34.50%,醛、酮类分别减少 2.85%、88.33%,酚类增加 318.50%,与(2)数据相比,有部分区别,究其原因,可能是在在蒸馏前期有机物过程中,酚类最先被蒸馏出来,并且 CH 比小的化合物也易被分离。

4. 结论

综上所述,3 种精制工艺均对木醋液的理化性质产生一定的影响,过滤、常压蒸馏都能使木醋液的颜色变淡,pH 值和密度降低;常压蒸馏可使木醋液的有机含量相对增加 37.60%。不同精制工艺得到的木醋液的有机组分及含量差异明显,有机酸含量降低明显,酚类含量有显著增加,醛酮类的含量也有很大差异。因此,在实际生产时应根据木醋液的不同用途选择不

同的精制工艺。由于木醋液的成分较复杂,而且在实际生产中即使相同工艺、同一气站的不同批次产品之间组分也存在差异,因而不同精制工艺对木醋液有机成分的影响有待进一步研究。

References (参考文献)

- [1] Zhang Wenbiao, Hu Yukun, Wang Weilong, Study on Technology of /high purity bamboo vinegar production [J]. *Chemistry and Industry of Frest Products*, 2003, 23(1), P46-50 (Ch).
张文标, 华毓坤, 王伟龙等. 高纯度竹醋液生产和加工工艺的研究[J]. *林产化学与工业*, 2003, 23 (1), P46-50.
- [2] Hu Fuchang, Chen Shunwei, The research status of bamboo pyrolysis of Japan[J]. *China Forestry Science and Technology*, 2001, 15(3), P8-11 (Ch).
胡福昌, 陈顺伟. 日本竹材热解研究的现状[J]. *林业科技开发*, 2001, 15 (3), P8-11.
- [3] Bo Minger, Chen Shunwei, Zhaung Xiaowei, Refine the bamboo vinegar fluid in wet towel apply test[J]. *China Forestry Science and Technology*, 2004, 18 (3), P34-35(Ch).
柏明娥, 陈顺伟, 庄晓伟. 精制竹醋液在湿纸巾上的运用试验[J]. *林业科技开发*, 2004, 18 (3), P34-35.
- [4] Hu Yonghuang, Progress on production on technology and applications of bamboo carbon and bamboo distillate [J]. *Chemistry and Industry of Frest Products*, 2002, 22(3), P79-82 (Ch).
胡永煌. 竹炭、竹醋液生产技术及应用开发研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2002, 22 (3), P79-82.
- [5] Ramón Natera, Remedios Castro, María de Valme García-Moreno, María Jesús Hernández, and Carmelo García-Barroso, Chemometric Studies of Vinegars from Different Raw Materials and Processes of Production [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51 (11), P 3345-3351.
- [6] Gálvez, M.; Barroso, C. G.; Pérez-Bustamante, J. A. Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples [J]. *Z Lebensm. Unters. Forsch.* 1994, 199(34), P29-31.