

医药与日化原料

秸秆类木质素特征结构的抗紫外辐射性能

夏 越, 谢敏婷, 陈振东, 蓝 武, 岳凤霞*

(华南理工大学 轻工科学与工程学院/制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 设计、合成了麦黄酮、C₅-C₅ 连接的二聚体木质素模型物, 并将其及阿魏酸、对香豆酸、芥子酸分别应用于防晒霜中, 结合稻草、麦草和燕麦 (秸秆类) 3 种碱木质素特征结构的抗紫外辐射性能, 揭示秸秆类木质素特征结构对其抗紫外辐射性能的影响。结果表明, 分别将质量分数为 2% 的木质素模型物或碱木质素添加至保湿霜 (低倍防晒霜) 后, 添加麦黄酮后的防晒霜防晒指数 (SPF) 增幅最高, 阿魏酸次之, 分别由基础霜 SPF 的 1.06±0.01 (10.00±0.17) 提升至 4.67±0.25 (38.49±1.24) 和 3.77±0.34 (34.69±1.96), 增幅显著; 而添加对香豆酸和芥子酸后的防晒霜 SPF 增幅较小, 揭示了甲氧基的存在形式对木质素紫外屏蔽性能的影响。3 种碱木质素添加至不同基础霜后, 相应的 SPF 呈不同程度的提升。因此, 在木质素分离过程中应有效保留阿魏酸及麦黄酮, 有利于提升其紫外防护效果; 同时, 阿魏酸和对香豆酸的存在对秸秆类木质素的抗紫外辐射性能具有显著影响。

关键词: 生物质; 木质素; 禾本科; 防晒霜; 抗紫外辐射; 日化原料

中图分类号: O636.2; TQ658.24

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 07-1497-08

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Anti-UV radiation properties of *Gramineae* lignin's characteristic structures

XIA Yue, XIE Minting, CHEN Zhendong, LAN Wu, YUE Fengxia*

(College of Light Industry Science and Engineering, State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Lignin model compounds, including triclin and C₅-C₅-linked dimers, were designed, synthesized, and applied in sunscreen formulation with ferulic acid, *p*-coumaric acid, sinapic acid, respectively. The influence of the characteristic structure of straw lignin on its ultraviolet radiation resistance were revealed based on the anti-UV radiation properties of the characteristic structure of three alkali lignins from rice straw, wheat straw and oats. The results showed that when 2% mass fraction of lignin model compounds or alkali lignin added to moisturizer (low power sunscreen), the moisturizer with wheat flavone added showed the highest increase, from 1.06±0.01 (10.00±0.17) to 4.67±0.25 (38.49±1.24), regarding sun protection index (SPF), and the one added ferulic acid came next with the SPF increased to 3.77±0.34 (34.69±1.96), respectively, while the addition of *p*-coumaric acid and erucinic acid only slightly boosted the SPF of the cream body, which revealed the effect of methoxyl on the UV shielding performance of lignin. The addition of the three alkali lignins improved the corresponding SPF of base cream in various degrees. Therefore, the effectively preservation of ferulic acid and triclin during lignin separation was beneficial to improve the UV protection effect. Meanwhile, the presence of ferulic acid and *p*-coumaric acid showed significant influence on the UV radiation resistance of straw lignin.

Key words: biomass; lignin; gramineae; sunscreen; anti-UV radiation; cosmetic materials

收稿日期: 2022-10-20; 定用日期: 2022-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220963

基金项目: 国家自然科学基金 (21908072)

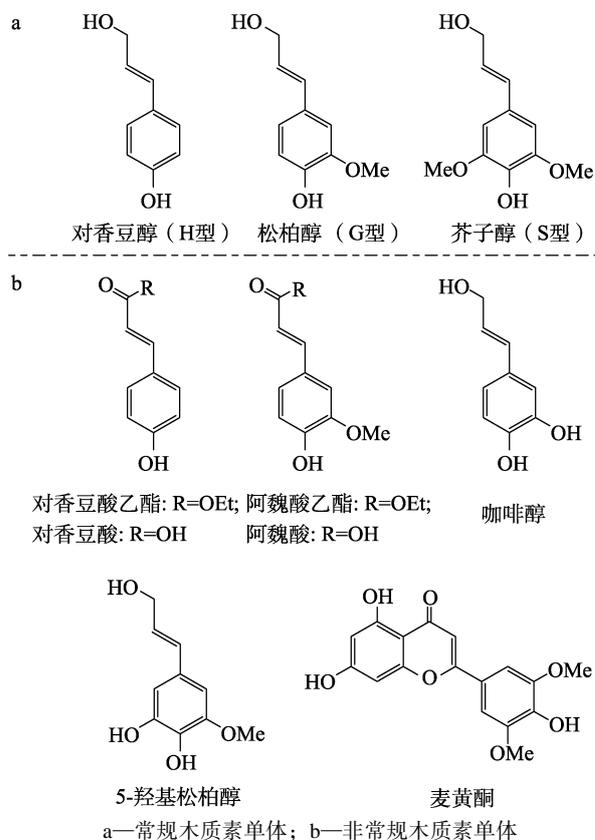
作者简介: 夏 越 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 2675056128@qq.com. 联系人: 岳凤霞 (1981—), 女, 副教授, E-mail: yuefx@scut.edu.cn.

作为日光的重要组成,紫外线在人们的日常生活中难以规避。强烈的紫外线照射是导致人体皮肤老化、病变等重要因素之一,过度曝晒会增加皮肤癌症风险^[1],有效防晒对人体皮肤健康非常重要。随着光老化概念在护肤领域的日渐普及,人们的防晒意识普遍增强,防晒霜逐渐成为人们日常防晒的必需品^[2]。防晒霜中含有的防晒剂能有效吸收或散射太阳光中 UVB (290~320 nm) 和 UVA (320~400 nm) 波段的紫外线,是影响防晒产品防晒能力的决定性因素。目前,防晒剂一般分为物理和化学两大类^[3-4]。物理防晒剂以 ZnO、TiO₂ 等为主,由于颗粒较大,与皮肤的亲和性不佳、舒适性较差^[5-6];化学防晒剂以三甲基水杨酸盐、2-羟基-4-甲氧苯基-苯基酮、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷等合成化学品为主。已有研究表明,化学防晒剂中一些有机物对生物体的健康具有潜在的威胁^[7-8]。随着人们健康意识日益增强,绿色、天然的植物源防晒霜受到越来越多消费者的青睐^[9-10]。

木质素广泛存在于维管束植物中,约占植物体质量的 20%~30%。木质素中特有的芳环骨架结构以及酚羟基、羧基等官能团^[11]在分子内氢键和共轭键等共同作用下使其具有优异的抗紫外辐射能力与抗氧化能力^[12-14]。与人工合成化学防晒剂或其他天然提取物相比,木质素来源广泛、易获取、绿色安全^[15],且对全波段的紫外线具有防护能力^[16]。因此,木质素及其衍生物是极具开发价值、绿色安全的天然广谱防晒剂^[17-18]。据报道,在纯乳霜和低倍防晒霜中添加一定量碱木质素后,相应的防晒指数 (SPF) 和紫外防护时间都得到了提升;同时,木质素与低倍防晒霜混合后产生了协同作用^[19],使防晒霜整体紫外防护性能得到显著改善^[20]。然而,不同原料来源、提取工艺的木质素抗紫外辐射性能不同^[16,21],表明木质素结构对其紫外屏蔽性能具有重要影响。

传统的木质素基本结构单元包括愈创木基 (G 型)、紫丁香基 (S 型) 和对羟基基 (H 型),结构如下所示。3 种基本结构单元分别源于松柏醇、芥子醇和对香豆醇 3 种前驱体^[22-23],不同结构单元甲氧基化程度不同^[24-25]。不同原料之间,木质素的结构单元类型与比例存在着差异。针叶材木质素主要由 G 型结构单元组成,阔叶材木质素则由 G 型和 S 型组成,禾本科木质素一般同时含有 G、S 和 H 3 种结构单元。随着研究的深入,发现禾本科木质素结构更为复杂^[26-27],除常规的木质素结构单元外,木质素中存在着阿魏酸、对香豆酸、麦黄酮、阿魏酰酰胺、咖啡醇、二氢松柏醇等结构 (结构如下所

示)^[26-27]。由于禾本科木质素中非典型结构的特殊性,其对抗紫外辐射性能的影响不可忽视。



本团队前期应用常规木质素二聚体结构模型物 (GG 型和 SS 型结构的 β -O-4、 β - β 、 β -5 连接) 对针叶材与阔叶材木质素的抗紫外辐射能力进行了研究,初步揭示了其结构与抗紫外辐射性能的构效关系^[16]。但禾本科木质素结构与常规针叶材和阔叶材木质素结构差异较大,其特征结构对抗紫外辐射性能的影响尚不明确。中国作为农业大国,小麦、稻草等秸秆类农业废弃物产量大、来源广^[28-29],利用率却非常低,且利用价值有待于进一步挖掘^[30-31]。

基于秸秆类木质素的结构特性,本研究拟应用麦黄酮 (T)、阿魏酸 (FA)、对香豆酸 (pCA) 等代表性的非常规禾本科特征木质素模型物,结合稻草、小麦和燕麦 3 种木质素揭示秸秆类木质素中特征结构对其抗紫外辐射性能的影响,为秸秆生物质在抗紫外领域的开发利用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

L-半胱氨酸 (L-Cysteine)、无水乙醇、二氯甲烷、1,4-二氧六环、NaHCO₃、醋酸、 γ -戊内酯、甲酸、甲醇、间苯三酚、乙酸乙酯、乙酰氯、氯乙腈、ZnCl₂、石油醚、盐酸 (质量分数 10%)、无水 Na₂SO₄、丁香醛、四丁基溴化铵 (TBAB)、KOH、

香兰素、醋酸、 H_2O_2 溶液 (质量分数 3%)、辣根过氧化物酶、丙酮、吡啶、乙酸酐、环己烷、四氢呋喃、三乙基磷酰乙酸酯、 NH_4Cl 、无水 $MgSO_4$ 、正己烷、二异丁基氧化铝、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)、*p*CA、芥子酸 (SA), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 三水合醋酸钠, AR, 润捷化学有限公司; NaOH, AR, 广州化学试剂有限公司; FA, 化学纯, 士锋生物有限公司; 纤维素酶 (Cellulase, enzyme blend)、复合酶 (Viscozyme L), AR, 丹麦诺维信公司。

AVANCE NEO 500 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; UV-2600i 紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; Biotage Isolera One 3.0 快速制备色谱仪, 瑞典 Biotage 公司。

1.2 方法

1.2.1 木质素模型物的合成

木质素模型物的合成根据文献报道步骤进行。其中, 麦黄酮 (I) 以间苯三酚为原料, 在超声波相转移的催化条件下合成^[32]。C₅-C₅ 连接的二聚体模型物 5-5A (V)、5-5B (VI) 由香兰素为原料按照文献[33-36]报道步骤合成。化合物 I 由快速制备色谱仪分离纯化所得, 纯度 ≥ 98%; 化合物 V、VI 均经重结晶纯化所得, 纯度约 98%, 上述纯度均通过 ¹HNMR 谱图积分计算得到。木质素模型物的 NMR 测试溶剂为氘代丙酮 (Acetone-*d*₆), 溶剂峰 ¹HNMR 和 ¹³CNMR 的 δ 分别为 2.05 和 29.80。

1.2.2 碱木质素样品的制备

将稻草 (广西壮族自治区南宁市)、麦草 (山东省嘉祥县) 和燕麦 (购自淘宝) 3 种秸秆原料分别风干、粉碎后筛取 40~60 目部分, 使用体积分数为 80% 的乙醇溶液在 80 °C 下抽提 8 h, 过滤收集固体部分, 重复两次, 再用二氯甲烷在 40 °C 下抽提 8 h, 过滤后的固体干燥 24 h 得到脱蜡后的产物^[16]。分别将 5.0 g 脱蜡后原料和 50 mL 1.0 mol/L NaOH 水溶液加入到 500 mL 圆底烧瓶中, 其中, 固液比 (g : mL, 下同) 为 1 : 10, 然后于 75 °C 下搅拌反应 2 h。反应结束后, 过滤收集滤液, 用 1.0 mol/L 盐酸调节 pH 至 3 左右, 置于冰箱 (4 °C) 中静置 12 h 使木质素充分沉淀。离心, 收集沉淀, 将沉淀置于 -18 °C 冰箱冷冻层冰冻 24 h, 随后将冻好的样品置于 -45 °C 冻干机冷冻干燥 24 h (下同), 之后得到粗的碱木质素。称量粗木质素, 使用二氧六环/水溶液 [V(二氧六环) : V(水)=96 : 4] 抽提粗木质素 2 次, 固液比为 1 : 40。离心并收集上清液, 将抽提液全部蒸干后加入约 5 mL 丙酮/水溶液 [V(丙酮) : V(水)=9 : 1] 溶解, 返滴定到 200 mL 的去离子水

中, 沉淀、离心, 将得到的沉淀物冷冻干燥, 最终得到纯化后的碱木质素样品, 小麦碱木质素、燕麦碱木质素与稻草碱木质素的纯度均由 NREL 法^[37]测定, 分别为 83.20%、82.89% 和 82.81%。

1.2.3 木质素/木质素模型物基防晒霜的制备

按照文献[16], 将木质素研磨过筛, 收集通过 200 目筛的部分。分别准确称量 20.0 mg 碱木质素样品或 0.0558 mmol 木质素模型物, 加入到 980.0 mg 的保湿霜 (妮维雅水活多效润肤露) 或 SPF 为 15 防晒霜 (珂润保湿温和防晒霜, 实测 SPF 为 10 ± 0.17) 中, 在避光环境下充分搅拌 24 h 以上, 制备了质量分数为 2% 的木质素或木质素模型物基防晒霜^[16]。

1.3 性能测试

1.3.1 木质素/木质素模型物基防晒霜 SPF 的测定

将 1 mm 厚的 3M 易撕网纹胶带粘贴在硼硅酸玻璃片上, 准确称量木质素/木质素模型物基防晒霜 25.0 mg, 均匀点涂在贴好胶带的玻璃片上, 并用套有指尖套的量筒刮抹均匀, 在避光环境下室温干燥 20 min^[16], 取 7 个不同位置的点, 制备 3 个平行样品, 测量 290~400 nm 区间的紫外透射率, 按式 (1) 计算 SPF:

$$SPF = \frac{\sum_{290}^{400} S_{cr}(\lambda) S_s(\lambda)}{\sum_{290}^{400} S_{cr} S_s(\lambda) T(\lambda)} \quad (1)$$

式中: $S_{cr}(\lambda)$ 为红斑作用的光谱加权; $S_s(\lambda)$ 为紫外线光源的光谱辐照度, mW/m^2 ; $T(\lambda)$ 为样品的透射率, %。

1.3.2 碱性溶液中木质素的紫外吸收能力测定

分别准确称量 3.0 mg 碱木质素样品于 30 mL 玻璃瓶中, 加入 15 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液, 搅拌均匀后用去离子水稀释, 配制质量浓度为 0.02 g/L 的溶液, 测定溶液在 290~400 nm 区间内的紫外吸收谱图^[16]。

1.3.3 木质素的抗氧化性测定

根据文献[16]报道方法, 采用 DPPH 测定木质素的自由基清除活性, 以 DPPH 抑制率为 50% 时的样品质量浓度 (EC_{50}) 来衡量木质素的抗氧化性。将 DPPH 溶于甲醇, 配制一系列质量浓度梯度为 0、0.005、0.010、0.015 和 0.025 g/L 的 DPPH·甲醇溶液, 测定此系列溶液在波长 (λ) 517 nm 下的吸光度, 绘制 DPPH·质量浓度 (x) 与吸光度 (y) 的标准曲线, 拟合曲线方程为 $y=1.0097 \times 10^{-6} x^2 - 2.0234 \times 10^{-4} x + 2.0173 \times 10^{-2}$, $R^2=0.999$ 。根据文献[16]制备不同浓度的木质素甲醇样品, 分别取 0.1 mL 不同浓度的样品于 10 mL 玻璃瓶中, 再分别加入 3.9 mL 制备好的质量浓度为 0.025 g/L 的 DPPH·甲

醇溶液，在避光环境下静置反应 1 h，测定此时样品在 $\lambda=517\text{ nm}$ 的吸光度，由 DPPH•质量浓度与吸光度的标准曲线绘制出样品浓度和 DPPH 自由基质量浓度的关系曲线，DPPH•抑制率用式 (2) 计算：

$$I/\% = \rho_1/\rho_0 \times 100 \quad (2)$$

式中： I 为 DPPH 自由基抑制率，%； ρ_1 为反应 1 h 时溶液中剩余的 DPPH 自由基的质量浓度，g/L； ρ_0 为未反应时，即 0 h 时溶液中 DPPH 自由基的质量浓度，g/L。

1.3.4 木质素 2D HSQC NMR 表征

分别称量 60~80 mg 不同的碱木质素样品至核磁管，加入 0.5 mL 氘代二甲基亚砜 (DMSO- d_6)，摇匀至充分溶解。使用核磁共振波谱仪记录二维异核单量子相关谱 (2D HSQC NMR 谱图)，扫描次数为 56 次，溶剂峰 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 的 δ 分别为 2.49 和 9.51。通过 Bruker's Topspin 软件积分处理各个结构的特征信号，特征结构相对含量用式 (3) 计算：

$$c(x)/\% = \frac{A(x)}{A(G_2) + 0.5A(S_{2,6}) + 0.5A(H_{2,6})} \times 100 \quad (3)$$

式中： $c(x)$ 为木质素中某 x 特征结构相对于总芳香环结构的相对含量，%； $A(x)$ 为 x 结构单元在 2D HSQC 核磁谱图中的面积 (以 1 个氢单元计算)； $A(G_2)$ 为 G 型木质素结构单元 C_2 位交联信号的面积； $A(S_{2,6})$ 为 S 型木质素结构单元 $C_{2,6}$ 位交联信号的面积； $A(H_{2,6})$ 为 H 型木质素结构单元 $C_{2,6}$ 位交联信号的面积。

2 结果与讨论

2.1 木质素模型物的设计与合成

不同植物的基本结构单元种类随植物的进化与种属而不同。与针叶材木质素和阔叶材木质素相比，禾本科木质素结构最为复杂多样，不仅含有 G、S、H 型 3 种常规的木质素基本结构单元，同时存在着酯键连接形式的阿魏酸和对香豆酸等结构。尤其是在小麦等秸秆类原料中^[38]，研究者^[39-41]发现并证实，麦黄酮是一种新型的非常规木质素结构单元。因此，在秸秆类木质素特征结构的抗紫外辐射性能研究中，木质素模型物的结构设计综合考虑了常规及非常规木质素结构。图 1 为秸秆类木质素特征结构的代表性模型物的结构式与 ^1H NMR 谱图，包括麦黄酮 (I)、对香豆酸 (II)、阿魏酸 (III)、芥子酸 (IV) 4 种非常规木质素单体模型物以及 5-5A (V) 和 5-5B (VI) 2 种木质素二聚体模型物。

2.2 基于木质素模型物防晒霜防晒性能的分析

2.2.1 木质素模型物基防晒霜的 SPF 分析

SPF 是以具体数值表示产品防御中抗紫外线的

能力，也是评价防晒化妆品保护皮肤避免发生日晒红斑/晒伤能力的防护指标。一般 SPF 越大，则说明其防晒效果越好。按照 1.3.1 节实验方法，分别以 6 种木质素模型物为底物，参照文献[16]中模型物用量 (0.0558 mmol) 对添加模型物后霜体的 SPF 进行了测定，结果如表 1 所示。

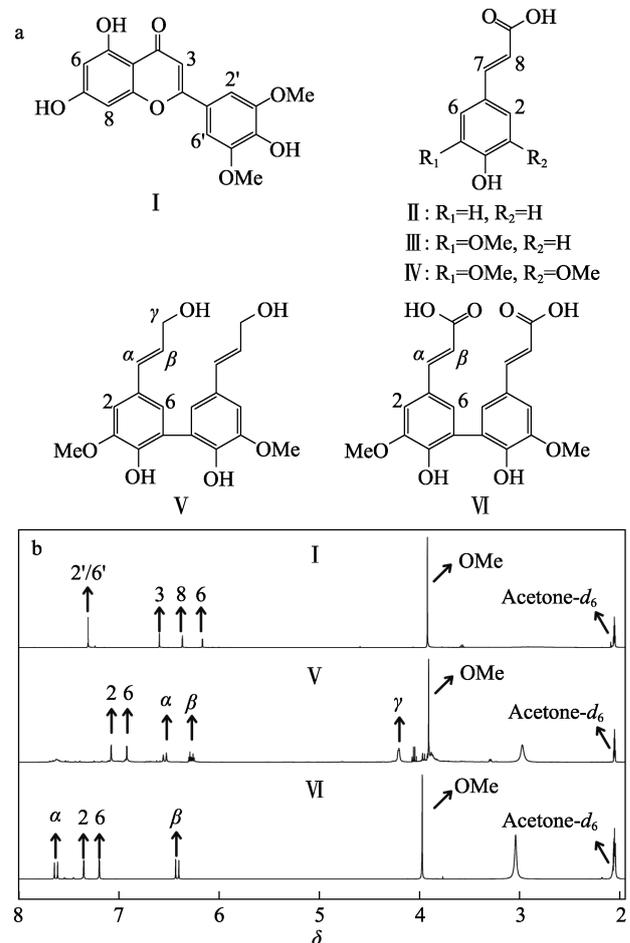


图 1 木质素模型物的化学结构 (a) 及 ^1H NMR 谱图 (b)
Fig. 1 Chemical structure (a) and ^1H NMR spectra (b) of lignin model compounds

表 1 木质素模型物基防晒霜的 SPF
Table 1 SPF of lignin models-based sunscreen

样品名称	SPF ^①	SPF ^②
空白	1.06±0.01	10.00±0.17
T	4.67±0.25	38.49±1.24
pCA	1.96±0.04	15.32±0.64
FA	3.77±0.34	34.69±1.96
SA	2.04±0.06	15.19±0.56
5-5A	2.47±0.03	18.47±0.85
5-5B	2.70±0.12	24.20±0.25

①木质素模型物与保湿霜混合；②木质素模型物与低倍防晒霜混合。

由表 1 可见，本研究所用木质素模型物均显示

出了一定的抗紫外辐射能力。与木质素中常规结构 β -O-4、 β -5、 β - β 木质素模型物基保湿霜相比^[16], 上述 6 种非常规木质素模型物的 SPF 增幅更为显著, 尤其是麦黄酮, 在相同添加量下, 由空白 (对照组) 的 1.06 ± 0.01 增至 4.67 ± 0.25 。分别将对香豆酸、阿魏酸和芥子酸加入到保湿霜中后, 其 SPF 分别为 1.96 ± 0.04 、 3.77 ± 0.34 和 2.04 ± 0.06 , 与对照组的 SPF 相比均得到了不同幅度的提升。然而, 3 个样品的 SPF 提升幅度具有明显的差异性。考虑到对香豆酸、阿魏酸和芥子酸的结构, 三者主要的差异在于甲氧基的数量, 即对香豆酸的苯环上没有甲氧基, 阿魏酸苯环 C₃ 上带有一个甲氧基, 而芥子酸苯环 C₃ 和 C₅ 位上各连接一个甲氧基 (如图 1 所示)。初步推测, 3 种木质素模型物的抗紫外性能与甲氧基的相对含量具有密切关系。然而, 根据添加木质素模型物后保湿霜的 SPF 增幅分析, 甲氧基的数量并非越多越好。由于甲氧基是给电子基团, 也是重要的助色基团, 在与其他结构形成共轭体系中发挥着重要的作用。当 H 型单元或对香豆酸苯环上增加一个甲氧基变成愈创木基 (G 型) 时, 吸收带会向长波长一侧移动, 同时出现吸光系数增加的浓色效果; 当再引入一个甲氧基变成紫丁香基时, 吸收带又会向短波长一侧移动, 吸光系数则会减小^[40]。因此, 芥子酸加入保湿霜混合后的防晒指数虽比对香豆酸略大, 但明显低于 C₃ 位只有一个甲氧基的阿魏酸。该部分数据说明, 甲氧基在木质素中赋予了其一定的紫外线屏蔽性能, 但是其对木质素抗紫外辐射性能的贡献取决于其化学位置与数量。对木质素而言, 甲氧基主要存在于芳环的 C₃/C₅ 位, 相应地甲氧基对木质素抗紫外辐射性能的影响主要体现在对 G 型、S 型和 H 型 3 种木质素结构单元的影响。上述 3 种木质素模型物实验结果表明, G 型木质素模型物相较于 S 型和 H 型木质素模型物具有更好的紫外防护效果, 结合本团队前期研究发现, 常规木质素中 G 型 β - β 木质素的抗紫外能力优于 S 型 β - β 木质素^[16], 初步推测, G 型结构相对含量高的木质素紫外屏蔽性能应更优。木质素模型物松柏醇二聚体 5-5A 及阿魏酸二聚体 5-5B 加入保湿霜后, 相应的 SPF 分别为 2.47 ± 0.03 和 2.70 ± 0.12 , 这可能是由于联二苯结构使木质素中的共轭结构获得延长, 使吸光系数增大, 相应的 SPF 增幅较大。上述木质素模型物中, 最为突出的是麦黄酮基防晒霜的 SPF 达到了 4.67 ± 0.25 , 明显高于其他的木质素模型物基防晒霜的 SPF [(1.96 ± 0.04)~(3.77 ± 0.34)之间], 有非常显著的效果, 同时也明显优于常规木质素二聚体模

型物对 SPF 的增幅^[16]。麦黄酮作为秸秆类植物中特有的结构, 其共轭程度明显占有优势。

据报道, 以一定添加量的木质素与低倍防晒霜混合后会使得防晒霜的 SPF 得到显著增加^[15,19]。将上述不同的木质素模型物与低倍防晒霜 (珂润) 混合均匀后制备了木质素模型物基防晒霜。由表 1 可知, 加入对香豆酸、阿魏酸和芥子酸的防晒霜 SPF 均得到了一定程度的提升, 规律基本和加入保湿霜后的 SPF 一致。值得指出的是, 将阿魏酸和麦黄酮分别添加至低倍防晒霜后, 其 SPF 分别提升至 34.69 ± 1.96 和 38.49 ± 1.24 , 增幅分别高达 247% 和 285%。另外, 分别添加 5-5A 和 5-5B 后的防晒霜 SPF 呈现不同程度的提升, SPF 分别为 18.47 ± 0.85 和 24.20 ± 0.25 。对比两者结构差异, 表明 γ 位羧基的存在对其 SPF 提升有利, 与文献[16]报道一致。与添加常规木质素模型物 (β -O-4、 β -5、 β - β) 后的 SPF 增幅相比, 非常规模型物增幅介于 27%~97% 之间^[16]。本研究中木质素模型物结构与常规木质素结构存在差异, 初步推测可能为以下原因: 一方面是模型物中 γ 位羧基中的 C=O 与侧链中的 C=C 双键形成共轭体系, 延长了共轭链长度; 另一方面是木质素模型物中的 π 电子与市售防晒霜中的一些活性物质的 π 电子堆积^[19], 在紫外线辐射作用下生成了共轭生色团; 此外, 木质素模型物中的羟基、甲氧基等官能团在紫外线辐射下通过自由基转移、电子跃迁等使相应的结构向醌式、羰基等转化^[19,42], 进而与市售防晒霜中的一些活性物质 (如桂皮酸钠、阿伏苯宗等) 产生协同作用, 生成了更大的共轭结构, 使其 SPF 进一步得到提升^[15]。

2.2.2 木质素模型物的 UV 吸收光谱分析

理论上, 木质素抗紫外辐射能力的大小与紫外吸收能力强弱是密切相关的。为了更好地了解秸秆类木质素特征结构的抗紫外辐射性能, 分别对 6 种木质素模型物及碱木质素样品的紫外吸收能力进行了测定, 结果见图 2。

由图 2a 可见, 6 种木质素模型物在碱性溶液中均展示出了较好的紫外吸收能力。结合文献[16]可以看出, 本文的模型物紫外吸光度比常规 β -O-4、 β -5、 β - β 木质素模型物更高^[16], 初步推测, 木质素大分子结构中尽管存在大量常规的化学结构, 但其整体的紫外吸收能力仍会受到阿魏酸、麦黄酮、对香豆酸等少量非常规结构的影响。大部分木质素模型物在 UVB-UVA (290~400 nm) 区间内展示出了良好的紫外吸收能力, 对香豆酸、阿魏酸和芥子酸的紫外吸收印证了在 H 型结构单元的芳环 C₃ 位置增加

一个甲氧基 (G 型) 会导致深色效应的出现, 而在 G 型 C₅ 位继续增加甲氧基 (S 型) 则会发生浅色效果, 与 H、G、S 3 种类型木质素模型物 SPF 的增幅规律一致。麦黄酮在 UVA 区域对紫外线吸收能力较强, 木质素二聚体模型物 5-5B 在 UVB 区的吸收能力尤为突出。结合不同木质素模型物基防晒霜的 SPF 可以看出, 紫外吸收能力的大小变化规律与其制备成防晒霜后的 SPF 提升幅度并不完全一致, 紫外吸收能力的强弱是影响木质素模型物加入防晒霜 SPF 提升的重要因素, 但不是唯一因素^[16,43]。究其原因, 可能是由于木质素模型物与防晒霜中的一些活性物质产生了协同作用, 相应混合后的防晒霜 SPF 的提升程度除了受到木质素模型物或木质素紫外吸收能力的影响外, 还会受到协同作用以及混合过程中互溶性能等的影响。总的来说, 上述 6 种木质素模型物在 UVA 和 UVB 区域都展示了良好的紫外线吸收能力, 且整体强度比前期研究的常规木质素模型物结构更为优异^[16], 为木质素在防晒霜领域的应用及原料的筛选提供了新的思路。

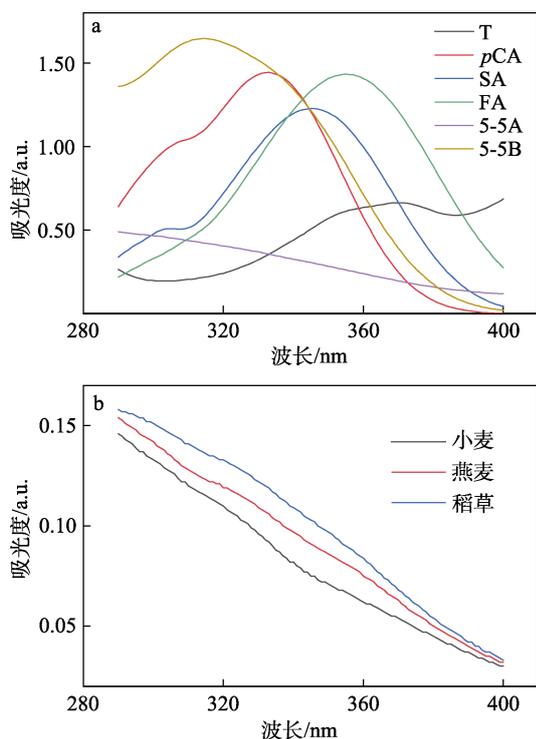


图 2 木质素模型物 (a) 及碱木质素样品 (b) 的 UV 吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectra of lignin models (a) and alkali lignin samples (b)

由图 2b 可见, 在 UVA (320~400 nm) 和 UVB (290~320 nm) 的区间范围内, 3 种碱木质素均展示出了显著的紫外吸收能力, 且在 UVB 区间范围内的吸光度更高。整体上看, 稻草碱木质素的紫外吸

收能力略优。尽管 3 种碱木质素样品的紫外吸收能力相差不大, 该数据进一步证明了木质素在 UVA 和 UVB 区域同时具有良好的紫外吸收性能, 即具有全波段的紫外防护能力。

2.2.3 木质素模型物的抗氧化性能分析

QIAN 等^[19]在木质素抗紫外辐射性能研究中发现, 木质素的抗紫外辐射性能与其抗氧化性能具有密切联系。从结构上讲, 木质素分子中游离的酚羟基对其抗氧化性能的提升具有至关重要的作用^[13]; 甲氧基的存在是提升抗氧化性的重要因素^[12,14]。根据目前的报道, 木质素能够和市售的防晒霜发生协同作用, 从而使抗紫外辐射能力大幅提升, 木质素的抗氧化性是重要影响因素^[16,44-45]。EC₅₀ 越小表示化合物的抗氧化性越好。6 种木质素模型物的 EC₅₀ 见表 2。

表 2 木质素模型物的 EC₅₀
Table 2 EC₅₀ of lignin models

样品名称	EC ₅₀ /(g/L)
T	0.79
pCA	157.48
FA	0.98
SA	1.05
5-5A	2.26
5-5B	0.59

由表 2 可以看出, 抗紫外辐射能力较好 (SPF 增幅大) 的木质素模型物的抗氧化性能总体较好, 说明木质素的抗氧化性及 SPF 之间存在着特定的关联。相较于其他木质素模型物, 麦黄酮具有更多的酚羟基, 展示出了更强的抗氧化性, 进一步证实了酚羟基对抗氧化性能的重要影响。对比 6 种木质素模型物, 5-5B 的抗氧化能力最强。初步推测, 分子中羧基的存在有助于吸引 DPPH 氮原子上不成对的电子, 促进了对 DPPH 自由基的捕获。值得注意的是, 对香豆酸的 EC₅₀ 为 157.48 g/L, 远远高于其他木质素模型物, 意味着其抗氧化能最弱。对比对香豆酸、阿魏酸和芥子酸结构的差异, 说明在此类结构中甲氧基的数量及化学位置显著影响了其抗氧化性。然而, 甲氧基在上述结构单元中对抗氧化性的影响机制尚不明确。结合加入对香豆酸、阿魏酸和芥子酸后防晒霜的 SPF, 也说明了木质素的抗氧化性是影响其 SPF 增幅的重要因素之一。

2.3 秸秆类木质素特征结构的抗紫外辐射性能分析

为了更好地了解禾本科木质素中特征结构对其抗紫外辐射性能的影响, 应用稻草、麦草以及燕麦碱木质素进行了 SPF、紫外吸收能力及抗氧化性的

研究。不同碱木质素基防晒霜的 SPF 及 EC₅₀ 如表 3 所示, 其中空白霜体样品 EC₅₀ 未测。

由表 3 可以看出, 将不同碱木质素样品添加至保湿霜或防晒霜后, 相应的 SPF 均有不同程度的提升, 表明不同碱木质素样品的抗紫外辐射性能具有一定的差异性。

表 3 碱木质素基防晒霜的 SPF 及其 EC₅₀
Table 3 SPF and EC₅₀ of alkali lignin-based sunscreen

样品	SPF ^①	SPF ^②	EC ₅₀ /(g/L)
空白	1.06±0.01	10.00±0.17	— ^③
麦草木质素	1.80±0.02	22.25±0.23	7.92
燕麦木质素	2.05±0.09	25.25±0.20	6.19
稻草木质素	2.18±0.06	29.66±0.33	6.05

①木质素与保湿霜混合; ②木质素与防晒霜混合; ③未测。

综合比较可以看出, 分别将麦草、燕麦及稻草碱木质素加入到保湿霜中后, 制备的防晒霜 SPF 分别为 1.80±0.02、2.05±0.09 及 2.18±0.06, 增幅差异不大。然而, 将上述 3 种碱木质素分别添加到低倍防晒霜中后, 都呈现了一定的增势, 其中稻草碱木质素的增幅较明显, SPF 由 10.00±0.17 增至 29.66±0.33, 反映了不同碱木质素与防晒霜的协同作用不同。另外, 木质素的抗氧化性也是影响其抗紫外辐射能力的一个重要指标, 3 种碱木质素样品的 EC₅₀ 分别为 7.92、6.19 和 6.05, 较接近, 表明其抗氧化能力相差不大。

小麦碱木质素、燕麦碱木质素及稻草碱木质素的 2D HSQC NMR 谱图如图 3 所示。

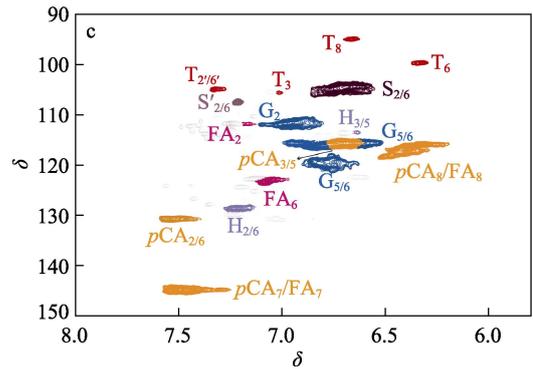
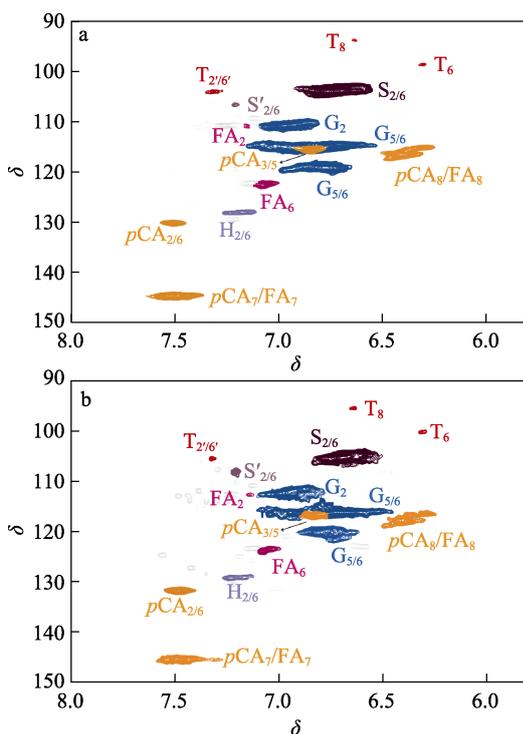
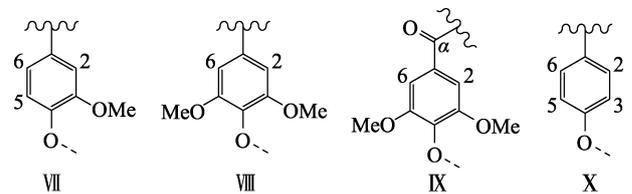


图 3 小麦碱木质素 (a)、燕麦碱木质素 (b) 及稻草碱木质素 (c) 的 2D HSQC NMR 谱图

Fig. 3 2D HSQC NMR spectra of wheat alkali lignin (a), oat alkali lignin (b) and straw alkali lignin (c)

由图 3 可知, 3 种碱木质素中除含有愈创木基型 (G 型)、紫丁香基型 (S 型) 及对羟基基型 (H 型) 3 种常规木质素基本结构单元外, 同时含有麦黄酮、阿魏酸、对香豆酸等非常规木质素前体形成的禾本科特征结构单元 (灰色未染色部分包括未解析结构或残留多糖、杂质结构信息等), G 型 (VII)、S 型 (VIII)、S'型 (IX) 和 H 型 (X) 木质素结构如下图所示:



小麦碱木质素、燕麦碱木质素及稻草碱木质素 2D HSQC NMR 数据见表 4。

表 4 木质素特征结构 2D HSQC NMR 核磁定量数据
Table 4 2D HSQC NMR quantification of lignin characteristic structure

结构名称	相对含量/%		
	小麦碱木质素	燕麦碱木质素	稻草碱木质素
pCA	11.1	14.5	16.2
FA	2.0	4.2	4.4
T	0.5	1.1	2.8

由表 4 可知, 稻草碱木质素、燕麦碱木质素及小麦碱木质素中的 FA 相对含量分别为 4.4%、4.2% 及 2.0%, pCA 的相对含量分别为 16.2%、14.5%、11.1%。结合 SPF 分析发现, FA 相对含量越高的木质素样品抗紫外辐射性能越好, 与木质素模型物的抗紫外辐射性能一致。与 FA 及 pCA 相比, 尽管木质素中麦黄酮相对含量较低, 仍与 FA 表现出相同的趋势, 相对含量较高的样品抗紫外辐射性能较好。此外, 综合考虑 FA 与麦黄酮优异的自由基清

除能力^[46-47], 在木质素的分离过程中, 有效保留阿魏酸与麦黄酮对其在防晒剂方面的应用有益。

3 结论

禾本科尤其是秸秆类木质素中特征结构如麦黄酮、对香豆酸、阿魏酸、芥子酸等具有不同的抗紫外辐射性能, 将其分别加入到保湿霜或低倍防晒霜中, 制备的防晒霜的 SPF 呈现了不同程度的提升。

添加麦黄酮或阿魏酸后防晒霜相应的 SPF 增幅明显, 分别由基础霜 SPF 的 1.06 ± 0.01 (10.00 ± 0.17) 提升至 4.67 ± 0.25 (38.49 ± 1.24) 和 3.77 ± 0.34 (34.69 ± 1.96), 增幅优于木质素中的常规结构。甲氧基的存在形式(位置和数量)对木质素的抗紫外辐射性能影响较大, 推测 3 种木质素基本结构单元中 G 型木质素比 H 型和 S 型的效果更好。

结合木质素样品的结构表征及抗紫外辐射性能, 在分离过程中应有效保留麦黄酮和阿魏酸, 有利于提升其抗紫外辐射性能。研究结果为秸秆类木质素的分离及其高值化利用提供了一定的理论依据。

尽管木质素作为防晒剂具有良好的开发前景, 其高质高效分离、颜色等仍是当前的难题, 有待于进一步深入研究。

参考文献:

- [1] BUTT S T, CHRISTENSEN T. Toxicity and phototoxicity of chemical sun filters[J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2000, 91(1/2/3): 283-286.
- [2] CALAFAT A M, WONG L Y, YE X Y, *et al.* Concentrations of the sunscreen agent benzophenone-3 in residents of the United States: National health and nutrition examination survey 2003—2004[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(7): 893-897.
- [3] REISCH M S. Spotlight on sunscreens[J]. *Chemical & Engineering News*, 2001, 79(49): 25-29.
- [4] LASZLO J A, COMPTON D L, ELLER F J, *et al.* Packed-bed bioreactor synthesis of feruloylated monoacyl- and diacylglycerols: Clean production of a "green" sunscreen[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(4): 382-386.
- [5] VIEIRA C O, GRICE J E, ROBERTS M S, *et al.* ZnO:SBA-15 nanocomposites for potential use in sunscreen: Preparation, properties, human skin penetration and toxicity[J]. *Skin Pharmacology and Physiology*, 2019, 32(1): 32-42.
- [6] HOLMES A M, KEMPSON I, TURNBULL T, *et al.* Penetration of zinc into human skin after topical application of nano zinc oxide used in commercial sunscreen formulations[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(6): 3640-3647.
- [7] SCHLUMPF M, COTTON B, CONSCIENCE M, *et al.* *In vitro* and *in vivo* estrogenicity of UV screens[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109(3): 239-244.
- [8] HAYDEN C G J, CROSS S E, ANDERSON C, *et al.* Sunscreen penetration of human skin and related keratinocyte toxicity after topical application[J]. *Skin Pharmacology and Physiology*, 2005, 18(4): 170-174.
- [9] WAGEMAKER T A L, CARVALHO C R L, MAIA N B, *et al.* Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans[J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 33(2): 469-473.
- [10] CHIARI B G, TROVATTI E, PECORARO E, *et al.* Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 52: 389-393.
- [11] YUE F X (岳凤霞), LIN M S (林敏生), QIAN Y (钱勇), *et al.* Recent advances of anti-UV radiation of lignin[J]. *Journal of Forestry Engineering* (林业工程学报), 2021, 6(2): 12-20.
- [12] FAUSTINO H, GIL N, BAPTISTA C, *et al.* Antioxidant activity of lignin phenolic compounds extracted from kraft and sulphite black liquors[J]. *Molecules*, 2010, 15(12): 9308-9322.
- [13] BARAPATRE A, MEENA A S, MEKALA S, *et al.* *In vitro* evaluation of antioxidant and cytotoxic activities of lignin fractions extracted from acacia nilotica[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 86: 443-453.
- [14] DIZHBITE T, TELYSHEVA G, JURKJANE V, *et al.* Characterization of the radical scavenging activity of lignins-Natural antioxidants[J]. *Bioresource Technol*, 2004, 95(3): 309-317.
- [15] QIAN Y, QIU X Q, ZHU S P. Lignin: A nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 320-324.
- [16] LIN M S, YANG L J, ZHANG H, *et al.* Revealing the structure-activity relationship between lignin and anti-UV radiation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 174: 114212.
- [17] PIOTROWSKI J S, OKADA H, LU F C, *et al.* Plant-derived antifungal agent poacic acid targets beta-1,3-glucan[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(12): E1490-E1497.
- [18] GUILHEN A, GADIOLI R, FERNANDES F C, *et al.* High-density green polyethylene biocomposite reinforced with cellulose fibers and using lignin as antioxidant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(35): 45219.
- [19] QIAN Y, QIU X Q, ZHU S P. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4(7): 4029-4035.
- [20] ALEKSANDROVA G P, PETROV A N, MEDVEDEVA S A, *et al.* Screening of lignin-degrading fungi for biotechnological purposes[J]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 1998, 34(3): 245-250.
- [21] XIE M T, CHEN Z D, XIA Y, *et al.* Influence of the lignin extraction methods on the content of triclin in grass lignins[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 9: 756285.
- [22] ZHU J L (朱建良), WANG Q Q (王倩倩), YANG X R (杨晓瑞), *et al.* Research progress in chemical separation of lignin[J]. *Editorial Office of Journals, Nanjing Tech University* (南京工业大学学报), 2018, 40(3): 122-130.
- [23] BOERJAN W, RALPH J, BAUCHER M. Lignin biosynthesis[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2003, 54: 519-546.
- [24] RALPH J. Hydroxycinnamates in lignification[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2009, 9(1): 65-83.
- [25] FENG Z Y (冯泽宇), FENG H X (冯辉霞), ZHAO D (赵丹), *et al.* Progress in separation methods and application of lignin[J]. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2020, 49(5): 1245-1250.
- [26] DEI R J C, RENCORET J, GUTIERREZ A, *et al.* Lignin monomers from beyond the canonical monolignol biosynthetic pathway: Another brick in the wall[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(13): 4997-5012.
- [27] YUE F X, LV F C. Lignin: Biosynthesis, functions, and economic significance[M]. New York: Nova Science Publisher Incorporated, 2019: 5-50.
- [28] ZHOU C H, XIA X, LIN C X, *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11): 5588-5617.
- [29] RINALDI R, JASTRZEBSKI R, CLOUGH M T, *et al.* Paving the way for lignin valorisation: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(29): 8164-8215.
- [30] LI H L (李洪岭), LI X J (李旭建), SONG Y J (宋玉杰), *et al.* Research and practice of high value comprehensive utilization of agricultural waste straw[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy* (再生资源与循环经济), 2018, 11(7): 11-14.
- [31] LIU Y X (刘银秀), NIE X J (聂新军), YE B (叶波), *et al.* Current situation and prospects of comprehensive utilization of crop straw by "Five modes"[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences* (浙江农业科学), 2020, 61(12): 2660-2665.