



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106866381 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201710045540.5

(22)申请日 2017.01.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106866381 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(73)专利权人 浙江理工大学  
地址 310018 浙江省杭州市杭州经济技术  
开发区白杨街道2号大街928号

(72)发明人 张秀梅 王健

(74)专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有  
限公司 33100

代理人 金杭

(51)Int.Cl.

C07C 37/54(2006.01)

C07C 39/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101680167 A,2010.03.24,

CN 104016948 A,2014.09.03,

审查员 陈东旭

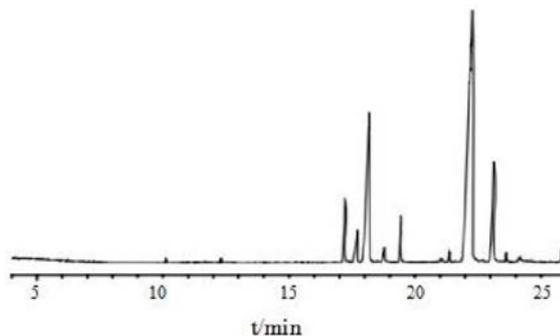
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种制备毛竹木质素单酚化合物的方法

(57)摘要

本发明公开了一种高效低污染制备毛竹木质素单酚化合物的方法。采用方法的要点是将天然毛竹首先用酶解/温和酸解法分离出木质素,然后选用乙酸酐为乙酰化剂,对分离的木质素进行乙酰化处理,最后以过氧乙酸为降解剂,对乙酰化后的木质素进行降解处理,得到毛竹木质素单酚化合物。该方法制备了高得率、结构保留完整的毛竹木质素,并进行了该木质素的低污染法降解,得到了高得率、保留芳环结构、以单酚化合物为主的木质素低分子降解产物,使毛竹木质素资源能得到合理利用,具有重要的现实意义。



1. 一种制备毛竹木质素单酚化合物的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将毛竹去节粉碎至40目以内,用经丙酮溶液抽提过的医用纱布包裹200g毛竹样品,封口置于1000mL烧瓶,倒入丙酮浸没原料,40-70℃的温度加热抽提反应5-8h,过滤去除滤液,真空干燥至绝干,球磨48-84h,得到粒径小于等于20目的毛竹粉;

2) 称取2g步骤1)中得到的粒径小于等于20目的毛竹粉置于150mL三口瓶,加入0.1-0.35g的纤维素酶,加入pH值为4.5的醋酸盐缓冲溶液,毛竹粉、纤维素酶和醋酸盐缓冲溶液的固液比为0.010-0.035g/cm<sup>3</sup>;充分混合后放入恒温摇床,30-65℃温度下恒温反应36-72h,砂芯过滤器过滤,用pH值为2的稀盐酸洗涤酶解后的毛竹样品2-3次,冷冻干燥24-60h,得到酶解处理后产物;

3) 称取5g步骤2)中得到的酶解处理后产物于150mL三口烧瓶,加入100mL二氧六环/蒸馏水混合溶液,二氧六环与蒸馏水的体积比为4:1;用6mol/L盐酸溶液调节该混合溶液pH至0.6-2.0,并用含盐酸的酸性二氧六环/蒸馏水溶液对酶解产物进行温和酸处理,通氮气在油浴锅中81-96℃反应1-3h,反复过滤反应残渣直至滤液澄清,收集滤液用饱和碳酸氢钠溶液调节至中性后,将滤液转入旋转蒸发仪,蒸发溶剂至5mL后将剩余液体放入2000mL的pH值为2的酸性蒸馏水溶液,酸析5-15h,离心、过滤,收集木质素沉淀,冷冻干燥,得到精炼木质素;

4) 称取2g步骤3)中得到的精炼木质素置于三口烧瓶,加入10-50mL的乙酸酐,温度60-100℃反应1-6h,减压蒸馏去除溶剂,得到乙酰化木质素;

5) 称取1g步骤4)中得到的乙酰化木质素和0.03g硫酸铁粉末溶于50mL的1,4二氧六环/蒸馏水混合溶液,充分搅拌固体溶解后将混合溶液加入150mL三口烧瓶,加入浓度25-75g/mL的过氧乙酸水溶液10mL,三口烧瓶置于恒温油浴锅内,接入冷凝管,并使整个装置处于隔绝空气状态,避光反应,温度30-80℃反应2-10h,反应后降解液倒入200mL蒸馏水的烧杯中,用砂芯过滤装置过滤滤出沉淀,真空干燥箱干燥沉淀物,过滤所得滤液倒入分液漏斗中,加入等量乙酸乙酯对滤液中的降解产物进行萃取,萃取结束后以减压蒸馏的方式去除溶剂,干燥的沉淀物及萃取蒸馏得到的固体产物即为毛竹木质素单酚化合物。

## 一种制备毛竹木质素单酚化合物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备毛竹木质素降解小分子化合物的方法,特别涉及一种制备毛竹木质素单酚化合物的方法,属于高分子材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 木质素是一种以苯丙烷结构为单体,通过碳碳键和醚键连接而成的天然高分子化合物。之前一直以造纸废液的形式进行处理,造成了资源的大量浪费和环境污染。当今,随着降低木质素分子量的工艺不断发展,目前已可以通过氧化降解的方式将木质素大分子降解为单酚类和脂肪族小分子化合物而进行利用。其中,通过降低木质素分子量的手段获得香兰素已经有了广泛的应用,但对不同降解剂的木质素降解效果和木质素小分子产物分析仍需要进一步探索。

[0003] 不同氧化剂对木质素降解过程的机理不同,如二氧化氯,臭氧等强氧化剂会破坏木质素大分子的芳香环结构,并获得低分子量的酸,但不利于木质素原本的结构分析和应用;而像硝基苯等温和氧化剂,则主要是破坏苯丙烷单体间的醚键连接,主要用途是解聚木质素大分子。但多数降解氧化剂都会有一些对环境污染较大的产物生成,如氯、亚硝酸化合物等。因此,寻找一种既能高效降低木质素分子量,又能做到整个过程清洁无污染的降解剂是至关重要的。

[0004] 然而目前,在制备木质素降解小分子化合物领域,过程污染较重,获得的木质素单酚化合物得率低,导致其应用受到限制。在木质素降解小分子化合物的制备领域,中国专利(CN201510252203.4)“一种降解木素制备芳香单体产物的方法”以硫酸盐浆木素为原料,离子液体为反应介质,氧气为氧化剂,采用下列生产工序:包括木素在离子液体中溶解、氧气氧化降解、有机溶剂萃取、浓缩得到芳香族单体产物。氧化产物是芳香化合物单体主要包含芳香醛、酸及酮;中国专利(CN201510278306.8)“木质素降解液及制备方法以及用其降解木质素的方法”所述木质素降解液由漆酶和锰过氧化物酶,以10:1-1:5的酶负荷比例,溶于pH 4-6的醋酸-醋酸钠缓冲液中,使得漆酶和锰过氧化物酶酶负荷分别为1-50U/mL和1-50U/mL,然后加入1-10mM  $MnSO_4$ 和0.1-1mM  $H_2O_2$ ;所述漆酶和锰过氧化物酶分别由白腐菌发酵获取胞外粗酶液,再经分离纯化后得到,实现结构多样性丰富的大分子木质素协同氧化降解,与单一木质素酶降解反应体系相比,显著提高降解转化效率;美国专利(US 9487549)“Preparation of lignin”公开了一种通过用醇、水和碱在低于100°C的温度下制浆从木质纤维素材料制备木质素的方法,其特征在于每100份待制浆的干木质纤维素材料使用3-12份碱。截至目前为止,还未见到以毛竹作为原料,通过酶解、乙酰化及过氧乙酸氧化降解高效制备毛竹木质素单酚化合物的相关工艺技术出现。

[0005] 本发明提供的制备毛竹木质素单酚化合物的方法,是将天然毛竹首先用酶解/温和酸解法分离出木质素,然后选用乙酸酐为乙酰化剂,对分离的木质素进行乙酰化处理,最后以过氧乙酸为降解剂,对乙酰化后的木质素进行降解处理,得到毛竹木质素降解小分子化合物。该方法制备了高得率、保留芳环结构的毛竹木质素单酚化合物,具有低污染的特

点,有助于木质素的结构分析,同时也可使木质素资源得到合理利用,具有重要的现实意义。

### 发明内容

[0006] 为了克服目前提纯木质素存在的纯度低、得率低、木质素分子结构不完整及过程污染较重等问题,同时合理化利用木质素资源,分析木质素结构,制备出高得率、芳环结构保留完整的毛竹木质素降解小分子化合物,本发明的目的是提供一种制备毛竹木质素单酚化合物的方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明的技术方案是采用以下步骤:

[0008] 1) 将毛竹去节粉碎至40目以内,用经丙酮溶液抽提过的医用纱布包裹200g毛竹样品,封口置于1000mL烧瓶,倒入丙酮浸没原料,40-70℃的温度加热抽提反应5-8h,过滤去除滤液,真空干燥至绝干,球磨48-84h,得到粒径小于等于20目的毛竹粉;

[0009] 2) 称取2g步骤1)中得到的粒径小于等于20目的毛竹粉于150mL三口瓶,加入0.1-0.35g的纤维素酶,加入pH值为4.5的醋酸盐缓冲溶液,充分混合,放入恒温摇床,30-65℃温度下恒温反应36-72h,砂芯过滤器过滤得到酶解后的产物,用pH值为2的稀盐酸洗涤酶解后的毛竹样品2-3次,冷冻干燥24-60h,得到酶解处理后产物;

[0010] 3) 称取5g步骤2)中得到的酶解处理后产物于150mL三口烧瓶,加入100mL二氧六环/蒸馏水混合溶液,用6mol/L盐酸溶液调节该混合溶液pH至0.6-2.0,并用含盐酸的酸性二氧六环/蒸馏溶液对酶解产物进行温和酸处理,通氮气在油浴锅中81-96℃反应1-3h,反复过滤反应残渣直至滤液澄清,收集滤液用饱和碳酸氢钠溶液调节至中性后,将滤液转入旋转蒸发仪,蒸发溶剂至5mL后将剩余液体放入2000mL的pH值为2的酸性蒸馏水溶液,酸析5-15h,离心、过滤,收集木质素沉淀,冷冻干燥,得到精炼木质素;

[0011] 4) 称取2g步骤3)中得到的精制木质素置于三口烧瓶,加入10-50mL的乙酸酐,温度60-100℃反应1-6h,减压蒸馏去除溶剂,得到乙酰化木质素;

[0012] 5) 称取1g步骤4)中得到的乙酰化木质素和0.03g硫酸铁粉末溶于50mL的1,4二氧六环/蒸馏水混合溶液,充分搅拌固体溶解后将混合溶液加入150mL三口烧瓶,加入浓度25-75g/mL的过氧乙酸水溶液10mL,三口烧瓶置于恒温油浴锅内,接入冷凝管,并使整个装置处于隔绝空气状态,避光反应,温度30-80℃反应2-10h,反应后降解液倒入200mL蒸馏水的烧杯中,用砂芯过滤装置过滤滤出沉淀,真空干燥箱干燥沉淀物,过滤所得滤液倒入分液漏斗中,加入等量乙酸乙酯对滤液中的降解产物进行萃取,萃取结束后以减压蒸馏的方式去除溶剂,干燥的沉淀物及萃取蒸馏得到的固体产物即为毛竹木质素单酚化合物。

[0013] 所述的毛竹粉、纤维素酶和醋酸盐缓冲溶液的固液比为0.010-0.035g/cm<sup>3</sup>。

[0014] 所述的二氧六环/蒸馏水混合溶液,其中二氧六环与蒸馏水的体积比为4:1。

[0015] 所述的过氧乙酸降解反应的催化剂为硫酸铁。

[0016] 与背景技术相比,本发明具有的有益效果是:

[0017] 该方法制备了高得率、芳环结构保留完整的毛竹木质素单酚化合物,具有低污染的特点,有助于木质素的结构分析,同时也使木质素资源得到合理利用,具有重要的现实意义。

## 附图说明

[0018] 图1是实施例1制备的毛竹木质素降解产物单酚化合物产品的GC-MC谱图。

## 具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0020] 实施例1:

[0021] 1) 将毛竹去节粉碎至40目以内,用经丙酮溶液抽提过的医用纱布包裹200g毛竹样品,封口置于1000mL烧瓶,倒入丙酮浸没原料,40℃的温度加热抽提反应8h,过滤去除滤液,真空干燥至绝干,球磨60h,得到粒径小于等于20目的毛竹粉;

[0022] 2) 称取2g步骤1)中得到的粒径小于等于20目的毛竹粉于150mL三口瓶,加入0.2g的纤维素酶,按0.03g/cm<sup>3</sup>的固液比加入pH值为4.5的醋酸盐缓冲溶液,充分混合,放入恒温摇床,30℃温度下恒温反应72h,砂芯过滤器过滤得到酶解后的产物,用pH 2的稀盐酸洗涤酶解后的毛竹样品2次,冷冻干燥24h,得到酶解处理后产物;

[0023] 3) 称取5g步骤2)中得到的酶解处理后产物于150mL三口烧瓶,加入100mL二氧六环与蒸馏水体积比为4:1的二氧六环/蒸馏水混合溶液,用6mol/L盐酸溶液调节该混合溶液pH至2,并用含盐酸的酸性二氧六环/蒸馏溶液对酶解产物进行温和酸处理,通氮气在油浴锅中81℃反应1h,反复过滤反应残渣直至滤液澄清,收集滤液用饱和碳酸氢钠溶液调节至中性后,将滤液转入旋转蒸发仪,蒸发溶剂至5mL后将剩余液体放入2000mL的pH 2的酸性蒸馏水溶液,酸析15h,离心、过滤,收集木质素沉淀,冷冻干燥,得到精炼木质素;

[0024] 4) 称取2g步骤3)中得到的精制木质素置于三口烧瓶,加入20mL的乙酸酐,温度80℃反应3h,减压蒸馏去除溶剂,得到乙酰化木质素;

[0025] 5) 称取1g步骤4)中得到的乙酰化木质素和0.03g硫酸铁粉末溶于50mL的1,4二氧六环/蒸馏水混合溶液,充分搅拌固体溶解后将混合溶液加入150mL三口烧瓶,加入浓度25g/mL的过氧乙酸水溶液10mL,三口烧瓶置于恒温油浴锅内,接入冷凝管,并使整个装置处于隔绝空气状态,避光反应,温度80℃反应10h,反应后降解液倒入200mL蒸馏水的烧杯中,用砂芯过滤装置过滤滤出沉淀,真空干燥箱干燥沉淀物,过滤所得滤液倒入分液漏斗中,加入等量乙酸乙酯对滤液中的降解产物进行萃取,萃取结束后以减压蒸馏的方式去除溶剂,干燥的沉淀物及萃取蒸馏得到的固体产物即为毛竹木质素单酚化合物(a)。

[0026] 实施例2:

[0027] 1) 将毛竹去节粉碎至40目以内,用经丙酮溶液抽提过的医用纱布包裹200g毛竹样品,封口置于1000mL烧瓶,倒入丙酮浸没原料,50℃的温度加热抽提反应7h,过滤去除滤液,真空干燥至绝干,球磨48h,得到粒径小于等于20目的毛竹粉;

[0028] 2) 称取2g步骤1)中得到的粒径小于等于20目的毛竹粉于150mL三口瓶,加入0.35g的纤维素酶,按0.01g/cm<sup>3</sup>的固液比加入pH值为4.5的醋酸盐缓冲溶液,充分混合,放入恒温摇床,40℃温度下恒温反应60h,砂芯过滤器过滤得到酶解后的产物,用pH 2的稀盐酸洗涤酶解后的毛竹样品3次,冷冻干燥48h,得到酶解处理后产物;

[0029] 3) 称取5g步骤2)中得到的酶解处理后产物于150mL三口烧瓶,加入100mL二氧六环与蒸馏水体积比为4:1的二氧六环/蒸馏水混合溶液,用6mol/L盐酸溶液调节该混合溶液pH至1,并用含盐酸的酸性二氧六环/蒸馏溶液对酶解产物进行温和酸处理,通氮气在油浴锅

中86℃反应2h,反复过滤反应残渣直至滤液澄清,收集滤液用饱和碳酸氢钠溶液调节至中性后,将滤液转入旋转蒸发仪,蒸发溶剂至5mL后将剩余液体放入2000mL的pH 2的酸性蒸馏水溶液,酸析5h,离心、过滤,收集木质素沉淀,冷冻干燥,得到精炼木质素;

[0030] 4) 称取2g步骤3)中得到的精制木质素置于三口烧瓶,加入30mL的乙酸酐,温度70℃反应1h,减压蒸馏去除溶剂,得到乙酰化木质素;

[0031] 5) 称取1g步骤4)中得到的乙酰化后木质素和0.03g硫酸铁粉末溶于50mL的1,4-二氧六环/蒸馏水混合溶液,充分搅拌固体溶解后将混合溶液加入150mL三口烧瓶,加入浓度40g/mL的过氧乙酸水溶液10mL,三口烧瓶置于恒温油浴锅内,接入冷凝管,并使整个装置处于隔绝空气状态,避光反应,温度60℃反应2h,反应后降解液倒入200mL蒸馏水的烧杯中,用砂芯过滤装置过滤滤出沉淀,真空干燥箱干燥沉淀物,过滤所得滤液倒入分液漏斗中,加入等量乙酸乙酯对滤液中的降解产物进行萃取,萃取结束后以减压蒸馏的方式去除溶剂,干燥的沉淀物及萃取蒸馏得到的固体产物即为毛竹木质素单酚化合物(b)。

[0032] 实施例3:

[0033] 1) 将毛竹去节粉碎至40目以内,用经丙酮溶液抽提过的医用纱布包裹200g毛竹样品,封口置于1000mL烧瓶,倒入丙酮浸没原料,60℃的温度加热抽提反应6h,过滤去除滤液,真空干燥至绝干,球磨84h,得到粒径小于等于20目的毛竹粉;

[0034] 2) 称取2g步骤1)中得到的粒径小于等于20目的毛竹粉于150mL三口瓶,加入0.1g的纤维素酶,按0.035g/cm<sup>3</sup>的固液比加入pH值为4.5的醋酸盐缓冲溶液,充分混合,放入恒温摇床,50℃温度下恒温反应48h,砂芯过滤器过滤得到酶解后的产物,用pH 2的稀盐酸洗涤酶解后的毛竹样品3次,冷冻干燥36h,得到酶解处理后产物;

[0035] 3) 称取5g步骤2)中得到的酶解处理后产物于150mL三口烧瓶,加入100mL二氧六环与蒸馏水体积比为4:1的二氧六环/蒸馏水混合溶液,用6mol/L盐酸溶液调节该混合溶液pH至1.6,并用含盐酸的酸性二氧六环/蒸馏溶液对酶解产物进行温和酸处理,通氮气在油浴锅中91℃反应3h,反复过滤反应残渣直至滤液澄清,收集滤液用饱和碳酸氢钠溶液调节至中性后,将滤液转入旋转蒸发仪,蒸发溶剂至5mL后将剩余液体放入2000mL的pH 2的酸性蒸馏水溶液,酸析15h,离心、过滤,收集木质素沉淀,冷冻干燥,得到精炼木质素;

[0036] 4) 称取2g步骤3)中得到的精制木质素置于三口烧瓶,加入50mL的乙酸酐,温度60℃反应4h,减压蒸馏去除溶剂,得到乙酰化木质素;

[0037] 5) 称取1g步骤4)中得到的乙酰化木质素和0.03g硫酸铁粉末溶于50mL的1,4-二氧六环/蒸馏水混合溶液,充分搅拌固体溶解后将混合溶液加入150mL三口烧瓶,加入浓度65g/mL的过氧乙酸水溶液10mL,三口烧瓶置于恒温油浴锅内,接入冷凝管,并使整个装置处于隔绝空气状态,避光反应,温度50℃反应6h,反应后降解液倒入200mL蒸馏水的烧杯中,用砂芯过滤装置过滤滤出沉淀,真空干燥箱干燥沉淀物,过滤所得滤液倒入分液漏斗中,加入等量乙酸乙酯对滤液中的降解产物进行萃取,萃取结束后以减压蒸馏的方式去除溶剂,干燥的沉淀物及萃取蒸馏得到的固体产物即为毛竹木质素单酚化合物(c)。

[0038] 实施例4:

[0039] 1) 将毛竹去节粉碎至40目以内,用经丙酮溶液抽提过的医用纱布包裹200g毛竹样品,封口置于1000mL烧瓶,倒入丙酮浸没原料,70℃的温度加热抽提反应5h,过滤去除滤液,真空干燥至绝干,球磨72h,得到粒径小于等于20目的毛竹粉;

[0040] 2) 称取2g步骤1)中得到的粒径小于等于20目的毛竹粉于150mL三口瓶,加入0.3g的纤维素酶,按0.02g/cm<sup>3</sup>的固液比加入pH值为4.5的醋酸盐缓冲溶液,充分混合,放入恒温摇床,65℃温度下恒温反应36h,砂芯过滤器过滤得到酶解后的产物,用pH 2的稀盐酸洗涤酶解后的毛竹样品2次,冷冻干燥60h,得到酶解处理后产物;

[0041] 3) 称取5g步骤2)中得到的酶解处理后产物于150mL三口烧瓶,加入100mL二氧六环与蒸馏水体积比为4:1的二氧六环/蒸馏水混合溶液,用6mol/L盐酸溶液调节该混合溶液pH至0.6,并用含盐酸的酸性二氧六环/蒸馏溶液对酶解产物进行温和酸处理,通氮气在油浴锅中96℃反应2h,反复过滤反应残渣直至滤液澄清,收集滤液用饱和碳酸氢钠溶液调节至中性后,将滤液转入旋转蒸发仪,蒸发溶剂至5mL后将剩余液体放入2000mL的pH 2的酸性蒸馏水溶液,酸析10h,离心、过滤,收集木质素沉淀,冷冻干燥,得到精炼木质素;

[0042] 4) 称取2g步骤3)中得到的精制木质素置于三口烧瓶,加入10mL的乙酸酐,温度100℃反应6h,减压蒸馏去除溶剂,得到乙酰化木质素;

[0043] 5) 称取1g步骤4)中得到的乙酰化木质素和0.03g硫酸铁粉末溶于50mL的1,4二氧六环/蒸馏水混合溶液,充分搅拌固体溶解后将混合溶液加入150mL三口烧瓶,加入浓度75g/mL的过氧乙酸水溶液10mL,三口烧瓶置于恒温油浴锅内,接入冷凝管,并使整个装置处于隔绝空气状态,避光反应,温度30℃反应8h,反应后降解液倒入200mL蒸馏水的烧杯中,用砂芯过滤装置过滤滤出沉淀,真空干燥箱干燥沉淀物,过滤所得滤液倒入分液漏斗中,加入等量乙酸乙酯对滤液中的降解产物进行萃取,萃取结束后以减压蒸馏的方式去除溶剂,干燥的沉淀物及萃取蒸馏得到的固体产物即为毛竹木质素单酚化合物(d)。

[0044] 测定实施例1、2、3、4制备毛竹木质素单酚化合物的酶解率和得率。表1为实施例1、2、3、4制备的毛竹木质素单酚化合物的酶解率和得率的测定计算结果。由表1中数据可知,采用本发明所述的方法制备的毛竹木质素单酚化合物(a)、毛竹木质素单酚化合物(b)、毛竹木质素单酚化合物(c)、毛竹木质素单酚化合物(d)的酶解率在25.6-28.3%,酶解效率较高,获得的毛竹木质素单酚化合物得率在33.8-36.7%,说明该方法制备毛竹木质素单酚化合物效率高、得率高。

[0045] 如图1,从实施例1制备的毛竹木质素单酚化合物产品的GC-MC谱图可看出,毛竹木质素低分子量降解物保留了原有芳环结构。保留时间17.4min处为苯酚的特征峰,17.8min处为对羟基苯甲醛的特征峰,18.1min处有明显的香草醛的特征峰,22.0min处存在少量的紫丁香基衍生物的特征峰,这是由于毛竹木质素中紫丁香基含量较少所导致,23.5min处是愈创木基衍生物的特征峰。说明该方法制备毛竹木质素单酚化合物的芳环及化学结构保留完整,有助于木质素结构的分析。

[0046] 表1

性能参数 \ 样品	毛竹木质素单酚化合物(a)	毛竹木质素单酚化合物(b)	毛竹木质素单酚化合物(c)	毛竹木质素单酚化合物(d)
[0047] 酶解率, %	26.8%	28.3%	25.6%	27.5%
得率, %	36.7%	36.5%	33.8%	35.9%

[0048] 以上列举的仅是本发明的具体实施例。本发明不限于以上实施例,还可以有许多

变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

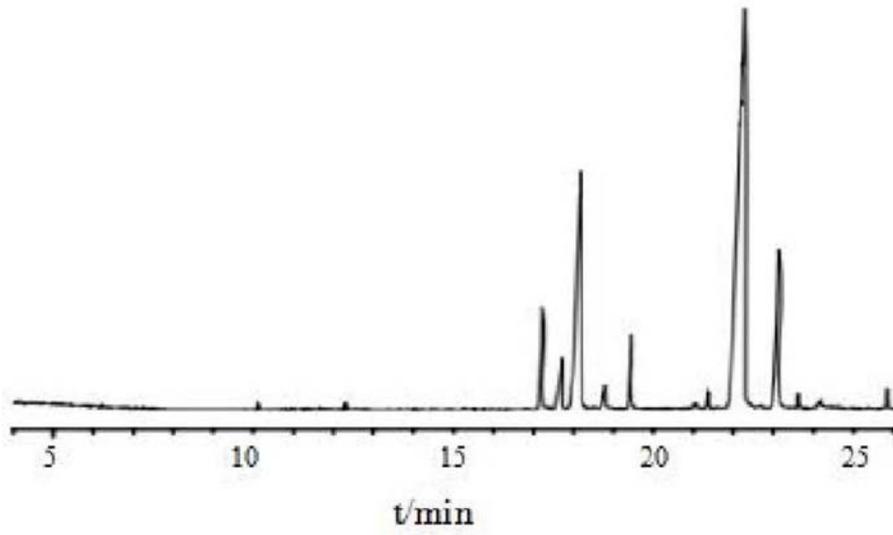


图1