

玉米秸秆酒精中废弃物木质素的综合利用*

张强¹, 陆军¹, 侯霖², 金花², 朴敬慧²

(1. 长春理工大学生命科学院, 吉林 长春 130022 2. 吉林省轻工业设计研究院, 吉林 长春 130021)

摘要: 玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素、木质素组成。纤维素、半纤维素可用来生产燃料酒精, 而木质素往往被废弃。其实木质素是一种天然高分子物质, 在造纸、农业等领域具有广泛的应用潜力。

关键词: 酒精; 玉米秸秆; 木质素; 表面活性剂; 综合利用

中图分类号: TS262.2 ; X797 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2005)08-0077-02

Comprehensive Utilization of Lignin of Corn Stalk

ZHNAG Qiang¹, LU Jun¹, HOU Lin², JIN Hua² and PIAO Jing-hui²

(1. Life Science College of Changchun Technical University, Changchun, Jilin 130022 ;

2. Jilin Light Industry Design & Research Institute, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract Corn stalk is composed of cellulose, hemicellulose and lignin. Cellulose and hemicellulose could be used to produce fuel alcohol. However, lignin is often regarded as uselessness. Practically, lignin is a natural macromolecular substance and has great application potential in the fields of paper-making, agriculture and energy resource etc. (Tran. by YUE Yang)

Key words alcohol; corn stalk; lignin; surface-active agent

利用玉米秸秆生产燃料酒精越来越受到重视, 尤其对玉米主产国及主产地区来讲, 玉米秸秆是一种丰富的资源。玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。木质素、纤维素和半纤维素相互缠绕在一起增强细胞壁的强度。近年来人们对玉米秸秆中的纤维素、半纤维素的研究方兴未艾, 利用纤维素、半纤维素生产燃料酒精的研究已成为国内外研究的热门课题, 而木质素往往被废弃。其实木质素作为一种重要的天然有机高分子物质, 具有一系列特异性能, 因此应加强它在各领域的应用研究^[1-3]。

1 玉米秸秆

我国玉米秸秆年产量大约 2 亿吨。玉米秸秆主要由植物细胞壁组成, 细胞壁基本组成是纤维素、半纤维素、木质素(见表 1), 纤维素和半纤维素被木质素层层包裹, 纤维素是一种有 100~1000 β -D-吡喃型葡萄糖单体以 β -1,4 糖苷键连接的直链多糖, 多个分子平行排列成丝状不溶性微小纤维, 而半纤维素主要由木糖以及少量阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖组成, 而木质素是以苯丙烷及其衍生物为基本单位构成的高分子芳香族化合物, 半纤

维素较易水解为五碳糖, 纤维素较困难水解为六碳糖, 而木质素一般被废弃或作为燃料。

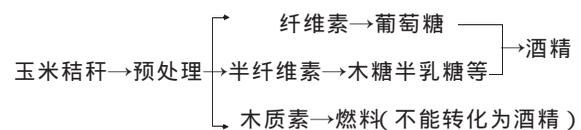
表 1 玉米秸秆化学组成 (%)

组成	干基	组成	干基
纤维素	37.3	酯酸盐	2.0
半纤维素	20.6	可溶出物	13.0
木质素	17.5	其他	3.5
灰分	6.1		

*来自美国再生能源实验室。

2 玉米秸秆生产酒精途径

玉米秸秆中纤维素、半纤维素可作为酒精发酵原料。工艺如下:



3 木质素

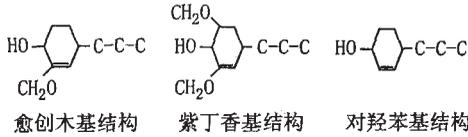
1838 年法国农学家 P. Payen 从木材中分离出了纤维素, 同时还发现一种含碳量更高的化合物, 他称之为

* 本课题为吉林省科技厅农业重点项目(20040203)。

收稿日期 2005-03-10

作者简介: 张强(1969-), 男, 吉林人, 硕士, 高级工程师, 参加多项国家及省部级科研课题, 发表论文数篇。

lamatiere ligneuse Veritable。后来 F.Schulze 仔细分离出了这种化合物,并称之为 lignin,是从木材的拉丁文 lignium 衍生而来,中文则译为木质素。目前认为苯丙烷为木质素结构主体,共有 3 种基本结构(非缩合型结构),即愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟苯基结构^[4]。



从生物合成过程研究得知,这 3 种基本结构单元首先都是由葡萄糖发生芳环化反应而形成莽草酸,然后由莽草酸合成上述 3 种木质素的基本结构。这些结构单元的酚羟基、甲氧基和苯环上活性位置都具有化学反应能力,木质素的芳香环结构使它成为一系列有机化学物质潜在的重要资源。

4 木质素的综合利用

木质素只存在于植物中,在自然界数量之大仅次于纤维素,木质素属于天然有机高分子物质,生物界与之相关的高分子物质还包括核酸、蛋白质、淀粉和纤维素等。在功能上,核酸、蛋白质和淀粉主要作为生物能源参与各种生命活动或是作为遗传物质,称为“初级代谢产物”;而纤维素和木质素则主要是起结构功能,称为“次级代谢产物”。木质素在植物体内具有多方面功能:极强的防水作用,使得植物能适应干燥的生存环境;其沉积又保证了植物细胞的机械强度,使得植物能够向更大的空间发展;对于植物抵御外界不良环境和病虫害的侵袭,木质素也具有特别重要的意义,具有一系列特异性。因此,应加强木质素在造纸、农业、能源等工业中的应用研究^[5-6]。

4.1 在造纸工业上的应用研究

造纸工业产生的木质素主要存在于造纸废水中,国外采用木材造纸,造纸废液进行碱回收,同时将木质素燃烧转变为热能,所以造纸废液基本对环境不造成污染。而我国主要以麦草、稻草、芦苇、甘蔗渣造纸,很难进行碱回收,造纸废水中的主要污染物就是木质素,很难处理,废水数量占到全国工业废水量的 30%,成为我国第一污染大户。因此研究如何降低植物材料中的木质素含量或改变其成分,对环境保护具有重要意义。

4.2 在农业中的应用研究

4.2.1 木质素作为天然物质,可以完全生物降解,但是降解周期较长,如果通过一定的反应将氮元素接到木质素的苯环上,就可以成为一种新型的氮肥,因此通过研究,可将木质素用作肥料^[7]。

4.2.2 木质素经稀硝酸氧化降解,再用氨水中和,可生产植物生长激素,这种激素能够促进植物生长,提高移栽成活率,可用作植物生长调节剂。

4.2.3 木质素含有 60% 的碳元素,又含有较丰富的微

量元素和蛋白质,因此可用作饲料添加剂。

4.2.4 木质素是一种可溶性的天然高分子化合物,只要添加少量的碱即可成为具有一定强度的膜,可作为一种地膜,解决现在聚乙烯塑料地膜的白色污染问题^[8-9]。

4.3 在能源工业上的应用研究

木质素具有高热能,其分子的碳氢含量高达 70%~80%,是植物整个组分中蕴藏太阳能最高的组分,可以研究用高温裂解法、电弧裂解法和有机溶剂法,将其液化直接用作燃料,成为石油等的最佳替代品。

4.4 在石油工业上的应用研究

可用作稠油降粘剂和钻井泥浆添加剂,主要用作表面活性剂。

采油的主要方法之一是采用化学驱油。表面活性剂是使用最多的化学驱油剂之一,它主要通过降低油水界面张力,提高毛细管数而起提高原油采收率的作用。目前木质素磺酸盐是一种常见的阴离子表面活性剂,由于其结构中有众多的活性官能团,可根据地表面和地层流体的特点进行化学改性,得到一系列产物如氯化木质素磺酸盐、羧甲基木质素磺酸盐、羟乙基木质素磺酸盐,这种活性剂主要通过高价金属离子的螯合、竞争吸附等作用来减少表面活性剂的损耗^[10-12]。

4.5 在其他行业的应用研究

木质素除了在上述工业中有很好的应用外,还可应用在化学药品工业、冶金和金属工业以及印染工业中。

5 结论

目前,国内外科科研机构在不断加强玉米秸秆生产燃料酒精研发工作的同时,对木质素的研究也取得了显著成绩。例如美国的诺贝尔基金会植物研究所,近年来通过控制木质素合成的重要酶,他们获得一系列转基因苜蓿,在不改变其生长发育过程的前提下,将其木质素含量降低了 20%~30%,从而提高了牛羊的消化吸收率。

在研究玉米秸秆中纤维素、半纤维素生产燃料酒精的同时,更应该重视木质素的研究。近年来,虽然造纸行业中人们出于对环境保护和生物技术的关注,一些企业和单位开始引进一些技术和成果,但都处于小规模试验阶段,缺乏原创性研究^[13]。因此只有从源头认识和了解木质素,才有可能更好地利用和开发木质素,使之尽早应用于生产实际。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [2] 杨龙寿,张锦云.木质素资源的开发与利用[J].化工进展, 1994(1):47.
- [3] Gavnholt, B.; Larsen, K., Molecular biology of plant laccases in relation to lignin formation.[J]. Physiol. Plant. 2002, 116: 273-280.
- [4] Bozell, J. J.; Hoberg, J. O.; Dimmel, D. R. (2000). Hetero-

(下转第 80 页)

表1 5个不同单位测试 GBW(E) 100012 白酒色谱成分分析标准物质(混标)结果

出峰 顺序	成分 名称	(混标) 标准值	标准物质(混标)测试单位					平均值	(mg/100mL) 相对标准 偏差(%)
			(一)	(二)	(三)	(四)	(五)		
1	甲醇	39.31	53.56	20.92	27.96		41.80	36.06	40.32
2	乙酸乙酯	178.76	226.38	216.83	191.56	142.40	175.13	190.46	17.76
3	异丁醇	40.06	50.02	42.38	39.61	35.35	39.40	41.35	13.20
4	乙酸正丁酯	35.93	35.93	36.20	34.88				(内标)
5	异戊醇	40.28	47.67	38.95	39.53	43.35	37.60	41.42	9.87
6	乳酸乙酯	203.12	222.73	201.48	251.61	264.97	190.30	226.22	14.08
7	己酸乙酯	187.86	219.49	200.74	198.76	182.61	210.20	202.36	6.81

注: GBW(E) 100012 白酒色谱成分分析标准物质(混标)相对不确定度为 3.3%。

来的色谱纯试剂自己进行配制,由于色谱纯试剂没有准确值,其标称值与实际值不一样,并且生产试剂的厂家不同,实际含量也不相同。另外,使用的乙醇溶剂杂质太多,再加上各单位在配制标准溶液过程中使用的计量器具以及操作人员带来的误差,致使各单位测出的相对重量校正因子 f 值的数值偏差较大,从而造成待测组分浓度值的误差。同一个酒样中各种成分的含量,不同单位的分析结果不一样,因此,不能为生产提供正确可靠的分析数据。

我们请 5 个单位用本单位的相对重量校正因子,测试 GBW(E) 100012 白酒色谱成分分析标准物质(混标)浓度,测试结果见表 1。

表 1 测试结果说明,由于没有可以溯源的白酒色谱成分分析标准物质,各单位测出的浓度值与标准值之间偏差较大,致使在日常的白酒气相色谱分析工作中不能为生产提供准确可靠的分析数据。

2 白酒色谱成分分析标准物质的作用

分析是工艺、生产的眼睛,是产品质量把关的手段。对分析工作的要求是提供准确可靠的分析数据。我们研制的白酒色谱成分分析标准物质是一个可以溯源的标准物质,如果各酒厂在生产中采用以上标准物质作为检测标准,所测出的相对重量校正因子 f 值是准确、可靠的,所测出的浓度值是准确、可靠的。

表 2 是请某单位用 GBW(E) 100012 白酒色谱成分

表2 用 GBW(E) 100012 白酒标准物质的 f 值测试“测试样”的结果

出峰 顺序	成分 名称	“测试样” 标准值	(mg/100mL)		相对误 差(%)
			单位(六) 实测值		
1	甲醇	47.47	46.95		-1.1
2	乙酸乙酯	180.11	181.83		+1.0
3	异丁醇	47.96	49.17		+2.5
4	乙酸正丁酯	35.93	35.93		0.0
5	异戊醇	48.38	49.85		+3.0
6	乳酸乙酯	205.45	204.95		-0.2
7	己酸乙酯	261.62	268.45		+2.6

注: “测试样”相对不确定度为 3.3%。

分析标准物质(混标)计算的相对重量校正因子 f 值测试“测试样”的浓度。

表 2 的测试结果说明,用 GBW(E) 100012 白酒色谱成分分析标准物质(混标)计算的相对重量校正因子 f 值准确可靠,所测出的浓度值相对误差完全落在“测试样”相对不确定度范围内,浓度测量值是准确可靠的。

白酒色谱成分分析标准物质在我国白酒气相色谱分析中起着重要作用。该标准物质的研制成功,结束了我国白酒行业气相色谱分析中因混合标样不统一,造成相对重量校正因子 f 值的数值偏差较大,致使分析结果误差大、溯源困难的现状。

该标准物质将为全国各酒厂的白酒气相色谱分析提供准确可靠的分析数据,为白酒生产流程的控制到产品质量的检验提供可靠的保证,使生产过程处于良好的质量控制状态,达到高质量的生产运行。●

(上接第 78 页)

polyacid catalyzed oxidation of lignin and lignin models to benzoquinones.[J] Journal of Wood Chemistry and Technology. 2000,20(1):19-41.

[5] Hames, B. R.; Kurek, B.; Pollet, B.; Lapierre, C.; Monties, B.(1998). Interaction between MnO₂ and oxalate: Formation of a natural and abiotic lignin oxidizing system[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1998 46(12):

[6] Thompson, D. N.; Hames, B. R.; Reddy, C. A.; Grethlein, H. E. In vitro degradation of insoluble lignin in aqueous media by lignin peroxidase and manganese peroxidase. Applied biochemistry and Biotechnology[A].Proceedings of the Nineteenth Symposium[C].1998.

[7] 张文富,张丽. 45 种农用化工产品制造技术[M]. 北京:金盾出版社.1991.

[8] Lapierre C.et.al. Holzforchung[M]. 1994,48: supplement.

[9] J.P. 凯西. 制浆造纸化学工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.

[10] 周建成,李中正.木质素磺酸盐衍生物用于混凝土减水剂体系的研究[J].纤维素科学与技术,2002,10(2):20-24.

[11] 张杰,李中正.木质素作为脱硫剂的研究[J].纤维素科学与技术,1997,5(1):48.

[12] 韦汉道,等.木质素的应用研究[J].广州化学,1990(2):37.

[13] 马庆虎.木质素的研究[EB/OL].http://www.sciencenews.com.