

小麦秸秆木质纤维素预处理技术研究

黄玉龙^{1,2} 庞中存^{1,2} 崔治家³ 陈小风^{1,2}

(1.甘肃省农业科学院农产品贮藏加工研究所,甘肃 兰州 730070;2.甘肃省农产品贮藏加工工程技术研究中心,甘肃 兰州 730070;3.甘肃中医学院药学院,甘肃 兰州 730000)

摘要: 预处理是有效利用作物秸秆的重要环节。探讨了酸碱处理、冷冻、高温高压等物理化学方法处理对小麦秸秆的影响。结果表明,经稀硫酸在 121 °C 高温蒸煮小麦秸秆 60 min 后,溶液中还原糖含量显著提高,秸秆降解率可达 20.6 %。

关键词: 燃料乙醇; 小麦秸秆; 预处理; 木质纤维素

中图分类号:TQ352;TS262.2

文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2009)07-0021-03

Research on the Pretreatment for the Degradation of Lignocellulose from Wheat Straw

HUANG Yu-long^{1,2}, PANG Zhong-cun^{1,2}, CUI Zhi-jia³ and CHEN Xiao-feng^{1,2}

(1. Agricultural Products Storage & Processing Research Institute, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730070;

2. Engineering and Technical Research Center for Agricultural Products Storage & Processing, Lanzhou 730070;

3. Department of Pharmacy, Gansu College of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: Pretreatment is an indispensable procedure for the effective utilization of wheat straw. In this paper, the effects of the physical & the chemical treatment including acid-alkali treatment, freezing treatment and high-temperature & high-pressure treatment etc. on wheat straw were investigated. The results showed that after 60 min steaming & cooking of wheat straw in dilute sulfuric acid at 121 °C, the content of reducing sugar in the solution increased evidently and the degradation rate of wheat straw could reach 20.6 %.

Key words: fuel ethanol; wheat straw; pretreatment; lignocellulose

预处理是木质纤维素实现转化的重要环节。木质纤维原料含有纤维素、半纤维素和木质素,当采用纤维素酶水解木质生物资源制备乙醇时,纤维素酶必须接触吸附到纤维素底物上,反应才能进行,因此,纤维素对纤维素酶的可及性是决定水解速度的关键因素^[1]。纤维素的结晶度、木质生物物质的表面状态、木质素的多组分结构以及木质素对纤维素的保护作用致使木质生物资源难以降解,必须对原料进行预处理,将纤维素、半纤维素和木质素进行分离,打破纤维素的结晶结构,提高纤维素对酶的可及性,使纤维素酶能渗透进入纤维素,从而有效地酶解纤维素^[2~3]。

目前,木质纤维素预处理方法主要围绕高温高压条件下以稀酸、碱、过氧化氢等为催化剂的水解处理。Silverstein, R.A. 等人在温度 121 °C, 压力 15 psi 下利用 H₂SO₄、NaOH 及 H₂O₂ 为催化剂水解棉花秸秆,结果表明,NaOH 去木质素作用明显(65.63 %),纤维素转化率达

到 60.8 %^[4]。Ohgren, K. 等以稀酸为催化剂,190 °C 高温蒸汽处理玉米秸秆,结果表明,纤维素的转化率可以达到 96 % 以上,但是半纤维素的损失比较多^[5]。赵华等(2006)研究了利用丙酸处理玉米秸秆的工艺条件,丙酸处理后其木质素去除率为 60.61 %,半纤维素去除率为 98.5 %,纤维素保留率为 90.68 %。宋安东等用 0.5 % 稀盐酸在 121 °C 预处理 60 min 后纤维素酶水解,玉米秸秆的总糖产率达 48.5 %,纤维素和半纤维素的转化率达 80.8 %^[6]。

本文探讨了酸碱处理、冷冻、高温高压等物理化学方法处理对小麦秸秆的影响,为小麦秸秆等木质纤维素的预处理技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小麦秸秆来自本院试验田,经 40 目粉碎备用。

3,5-二硝基水杨酸:上海远帆助剂厂,化学纯;苯酚、

基金项目:人事部留学归国人员择优资助项目(2006)。

收稿日期:2009-03-20

作者简介:黄玉龙(1980-),男,甘肃人,硕士,研究方向:生物质资源利用。

通讯作者:庞中存。

亚硫酸钠、氢氧化钠:均为天津光复精细化工研究所,分析纯;酒石酸钾钠:天津凯通化学试剂有限公司;葡萄糖:天津北辰驿跃试剂厂。

Cary100 紫外/可见分光光度计:美国瓦里安公司;YB280B 手提式不锈钢蒸汽消毒器:上海三申医疗器械有限公司;BS-210S 电子天平:德国赛多利斯公司。

1.2 溶液配置

1.2.1 DNS 溶液的配制

称取酒石酸钾钠 182 g,溶于 500 mL 水中,置于低于 50 °C 水浴中加热,待完全溶解后,加入 DNS 6.3 g 和 262 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液,溶解后,加入 5.0 g 结晶苯酚和 5.0 g Na₂SO₃,冷却后加蒸馏水定容至 1000 mL,贮存于棕色瓶中稳定 1 周后,备用。

1.2.2 1 mg/mL 葡萄糖标准液的配制

准确称取于 80 °C 烘干至恒重的分析纯葡萄糖 100 mg,置于小烧杯中,加入少量纯净水溶解后转移到 100 mL 容量瓶中,用纯净水定容至 100 mL,混合均匀,4 °C 冰箱中保存备用。

1.3 实验方法

1.3.1 NaOH、H₂SO₄和 H₂O₂ 浸泡处理

准确称取秸秆粉 1.0 g 置于 50 mL 锥形瓶中,分别用 30 mL 浓度为 0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.5 mol/L 的 NaOH、0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.5 mol/L 的 H₂SO₄,10 %、20 %、30 % 的 H₂O₂ 浸泡,以 H₂O 浸泡作对照。温度为室温。分别在 1 周和 2 周后测定还原糖含量^[7]。

1.3.2 冷冻对秸秆预处理的影响

称取 1.0 g 秸秆粉 4 份,置于 50 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 蒸馏水,置于-30 °C 冰箱中冷冻 24 h,室温解冻,其中 2 份再冷冻 24 h 后室温解冻。将冷冻 1 次和 2 次的样品各 1 份在 121 °C 高温蒸煮 60 min。测定 4 份样品的还原糖含量。

1.3.3 121 °C 高温蒸煮对秸秆的影响

称取 1.0 g 秸秆粉,置于 50 mL 锥形瓶中,分别加入 30 mL 浓度为 0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.5 mol/L、0.7 mol/L、1.0 mol/L 的 NaOH、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L 的 H₂SO₄,1 %、5 %、10 %、20 % 的 H₂O₂,在 121 °C 下高温蒸煮 60 min^[4]。

1.3.4 葡萄糖标准曲线的制备

取 7 支 25 mL 的刻度试管,按表 1 中所列,分别加入 1 mg/mL 葡萄糖标准液、蒸馏水和 DNS 试剂,配成不同葡萄糖含量的反应液。

将各管摇匀,在沸水浴中煮沸 5 min 显色,流水冷却,用蒸馏水稀释至 25 mL,摇匀。用 Cary100 型分光光度计在 540 nm 下比色,以 0 号管为对照液调零,测出 1~7 号管的光密度值。以光密度值为纵坐标,葡萄糖含

表 1 葡萄糖标准曲线制作

管号	1mg/mL 葡萄糖标准液 (mL)	蒸馏水 (mL)	DNS (mL)	葡萄糖含量 (mL)
0	0	2	1.5	0
1	0.2	1.8	1.5	0.1
2	0.4	1.6	1.5	0.2
3	0.6	1.4	1.5	0.3
4	0.8	1.2	1.5	0.4
5	1.0	1.0	1.5	0.5
6	1.2	0.8	1.5	0.6

量为横坐标,绘制标准曲线。

1.3.5 样品测定方法

将待测样品稀释至不同倍数后取 2 mL,测定方法同标准曲线。用对照调零,在波长为 540 nm 处测定吸光值^[8]。

2 结果与分析

2.1 葡萄糖标准曲线

用标准葡萄糖配制标准溶液,作标准曲线,结果见图 1。

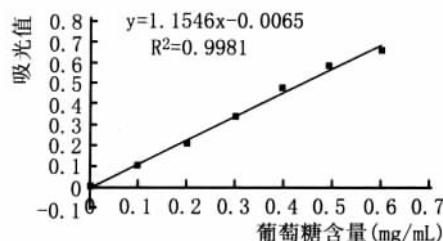


图 1 葡萄糖标准曲线

2.2 常温下不同溶液浸泡对秸秆产糖的影响

用不同溶液浸泡处理,处理时间不同,对秸秆产糖的影响不同,结果见图 2、图 3。

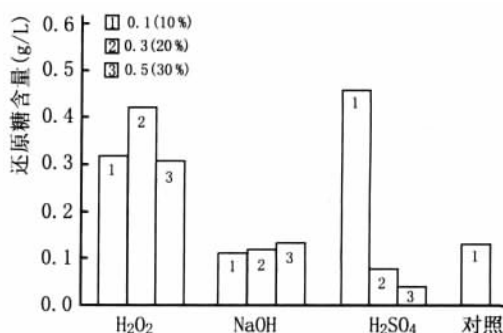


图 2 处理 1 周后还原糖含量

从图 2 和 3 可看出,常温下,不同浓度 NaOH 处理均未提高还原糖含量。低浓度硫酸处理可显著提高还原糖,且在试验浓度范围内,酸浓度越低,还原糖含量越高。H₂O₂ 处理对还原糖含量有所提高,浓度为 20 % 时效果最好,且与 0.1 mol/L 硫酸相当。浸泡时间对还原糖有一定影响,但效果不显著。从成本和浸泡时间考虑,0.1 mol/L

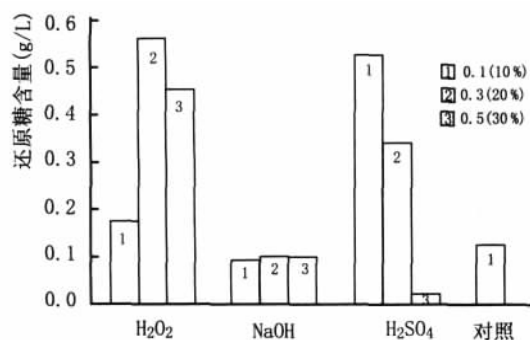


图3 处理2周后还原糖含量

硫酸浸泡1周效果最佳,但其还原糖产量不及2%,因此,常温浸泡处理作用微弱。

2.3 冷冻处理对秸秆产糖的影响(图4)

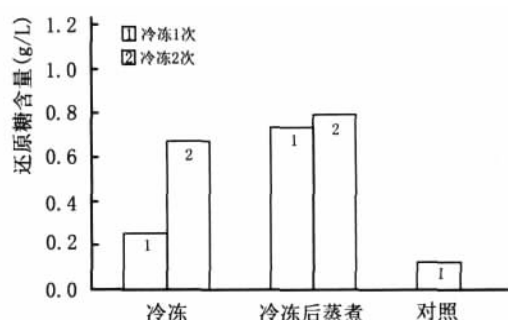


图4 冷冻处理后还原糖含量

图4表明,冷冻—解冻—再冷冻和冷冻—蒸煮可明显提高还原糖含量,但还原糖最大产量为2.4%,作用比稀酸浸泡稍好,但其成本较大。

2.4 121℃高温蒸煮对秸秆的影响

高温处理对秸秆产糖的影响结果见表2。

表2 121℃高温蒸煮对秸秆产糖的影响

预处理	浓度 (%)	还原糖含量 (g/L)
对照		0.267
H ₂ O ₂	1	0.513
	5	0.106
	10	0.057
	20	0.053
	0.05	4.335
H ₂ SO ₄ (mol/L)	0.1	5.946
	0.2	6.879
	0.3	6.731
	0.4	6.667
	0.1	0.123
NaOH (mol/L)	0.3	0.137
	0.5	0.135
	0.7	0.151
	1.0	0.151

从表2可知,在121℃高温条件下,稀硫酸处理60 min后,秸秆水解为还原糖的量要远远大于NaOH和H₂O₂处理,0.2 mol/L H₂SO₄效果最好,秸秆降解率可达

到20.6%。且弱酸环境有利于后续纤维素酶降解和菌的发酵,所以利用稀酸高温预处理,效果较为显著。

3 结论

3.1 稀硫酸高温预处理小麦秸秆可以获得较高的葡萄糖得率,在121℃下用0.2 mol/L硫酸高温蒸煮60 min后,溶液中还原糖含量可达6.879 g/L,秸秆降解率达到20.6%,其原因主要是稀硫酸可水解半纤维素,对纤维素水解也有一定促进作用,而对木质素无明显作用^[9]。

3.2 氢氧化钠处理产生还原糖较少,原因是氢氧化钠可破坏木质素的酯键,增加秸秆的孔隙度,而不会导致纤维素的水解。

3.3 过氧化氢处理在常温下作用明显,但在高温下作用微弱,可能与过氧化氢在高温下易分解有关^[10]。

3.4 本文仅是对小麦秸秆预处理优化的初步探讨,还原糖浓度尚未达到酵母有效利用的程度,可能在更高温度或压力以及不同的条件组合下,预处理效果会更显著。预处理对后续纤维素酶水解以及乙醇发酵的影响有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 肖波,周英彪,李建芬.生物质能循环经济技术[M].北京:化学工业出版社,2006.77-78.
- [2] Chang V.S., Holtzapple, M.T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity[J]. Appl. Biochem. Biotechnol., 2000, 84: 5-37.
- [3] 辛芬,陈汉平,王贤华,等.木质纤维素生物质生产乙醇的预处理技术[J].能源工程,2006,(3): 24-28.
- [4] Silverstein, R.A. et al. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks[J]. Bioresour. Technol. 2006, doi:10.1016/j.biortech.2006.10.022.
- [5] Ohgren, K. et al. Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover[J]. Bioresour. Technol. 2006, doi:10.1016/j.biortech.2006.09.003.
- [6] 宋安东,任天宝,谢慧,等.化学预处理对玉米秸秆酶解糖化效果的影响[J].化学与生物工程,2006,23(8): 31-33.
- [7] Gá spá r, M., Juhá sz, T., Szengyel, Zs., Ré czey, K. Fractionation and utilisation of corn fibre carbohydrates[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 1183-1188.
- [8] Kim, K.H., Hong, J. Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis[J]. Bioresour. Technol., 2000, 77: 139-144.
- [9] Moiser, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresour. Technol. 2005, 96: 673-686.
- [10] Kim, T.H., Lee, Y.Y. Fractionation of corn stover by hot-water and aqueous ammonia treatment[J]. Bioresour. Technol. 2006, 97: 224-232.