



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150112

荻的蒸汽爆破预处理研究

李心收, 刘 忠, 惠岚峰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 研究了蒸汽爆破预处理对荻化学组成变化以及纤维素酶水解效率的影响, 通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和红外光谱等分析爆破预处理对荻纤维形态、结构的影响。结果表明: 蒸汽爆破预处理后物料中绝大部分半纤维素发生降解, 部分木质素降解溶出, 纤维素的相对含量有所提高; 蒸汽爆破预处理后荻纤维表面和细胞壁受到不同程度的破坏, 纤维素绝对结晶度降低, 有利于酶水解作用进行; 未处理原料的酶水解效率仅为 14.38%, 蒸汽爆破预处理后纤维素酶水解效率最高达到了 88.95%。

关键词: 荻; 蒸汽爆破预处理; 化学组成; 酶水解

中图分类号: TQ353.14

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2016)04-0045-06

Steam-explosion Pretreatment of *Triarrherca sacchariflora*

LI Xinshou, LIU Zhong, HUI Lanfeng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The effects of steam-explosion pretreatment on the composition and enzymatic hydrolysis efficiency of solid residues of *Triarrherca sacchariflora* were investigated in the experiments. The fiber shape and structure have been characterized with scanning electron microscopy (SEM), as well as infrared and X-ray diffraction (XRD) spectrum methods. The results showed that after the steam explosion pretreatment, most hemicellulose was degraded, a fraction of lignin was also solubilized, and the relative content of cellulose was increased. The fiber surface and cell wall of *Triarrherca sacchariflora* were broken in various extents and the cellulose crystallinity was reduced, which were helpful to increasing the efficiency of enzymatic hydrolysis. The enzymatic hydrolysis efficiency of the untreated material was only 14.38%, but the highest enzymatic hydrolysis efficiency of 88.95% was obtained after the steam-explosion pretreatment.

Key words: *Triarrherca sacchariflora*; steam-explosion pretreatment; chemical composition; Enzymatic hydrolysis

化石能源短缺与环境污染加剧是当今世界所面临的严重问题, 寻找可再生替代能源成为人类面临的重要任务之一^[1-2]。开发能源植物是解决世界各国能源和环境问题的有效途径。能源草是对生长速度较快、适应环境能力较强、产量较高的草类能源植物的统称^[3]。荻为禾本科, 俗称荻草、荻子, 是多年生草本植物。荻是一种多用途草类, 可以用于环境保护、生物质能源、制浆造纸、纺织、药用等^[4]。荻纤维素含量比较高, 从生产燃料乙醇的角度, 荻是优良天然纤维素材料。

在天然纤维素材料中, 半纤维素与木质素把纤维素紧密包裹起来, 纤维素酶很难接触进而吸附在纤维素底物上。影响纤维素酶水解效率的主要因素为酶对纤维素的可及度, 天然纤维素材料酶水解效率通常比较低(低于 20%)^[5]。因此对荻酶水解之前, 需要进行适当的预处理, 破坏半纤维素、木质素对纤维素包裹作用, 降低纤维素的结晶度, 提高酶对纤维素的可及性^[6]。蒸汽爆破法作为一种物理与化学相结合的方法, 预处理效果较好, 而且化学药品用量较少, 对环境污染少, 能耗低, 是一种可有效提高木质纤维材料

收稿日期: 2015-09-02; 修回日期: 2015-11-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31270631, 21576213)

作者简介: 李心收(1990—), 男, 山东陵县人, 硕士研究生; 通信作者: 刘 忠, 教授, mglz@tust.edu.cn.

酶水解效率的预处理技术^[7-8]。

目前对荻的蒸汽爆破预处理的研究较少,本研究以荻为原料,研究了蒸汽爆破预处理对荻中纤维素、半纤维素以及木质素含量变化的影响,同时利用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱等对爆破预处理前后荻物料的物理化学性质进行分析,并研究了爆破预处理对荻酶水解效率的影响,为能源草的进一步应用提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

荻,取自内蒙古,去除杂质后,将荻草粉碎至2~3 cm,以备后续使用;纤维素酶,和氏璧生物技术有限公司,滤纸酶活力59 U/mL。

FZ 102 型植物粉碎机,北京中兴伟业仪器;BL-08 型蒸汽爆破机,北京林业大学;FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪,中国港东科技;1200 series 型高效液相色谱、UV-2550 型微多功能 uv/vis 分析仪,美国 Agilent 公司;D/max-2500 型 X 射线衍射仪,日本理学;JSM-6380LV 型扫描电子显微镜,日本电子。

1.2 蒸汽爆破预处理

将 300 g 绝干荻草加入到蒸汽爆破装置中。将水蒸气不断通入到爆破室中,待压力升到预设压力时开始维压计时,等到时间达到设定时间后瞬间减压放料。将爆破预处理后物料干燥至一定干度后进行粉碎,取 40~60 目物料备用。

1.3 爆破前后物料的化学组成分析

按照美国可再生能源实验室 NREL 方法^[9]测定爆破预处理前后荻物料的主要化学组成。苯醇抽提物含量的测定参见 GB/T 10741—2008《纸浆·苯醇抽出物的测定》。

1.4 爆破前后物料物理化学结构表征分析

利用扫描电子显微镜对爆破预处理前后荻物料纤维表面形态进行观察、分析;对物料进行红外光谱扫描,分析爆破预处理前后荻的特征官能团变化;采用 X 射线衍射仪分析爆破预处理前后物料纤维素结晶度的变化。采用 Cu 靶,石墨单色器,加速电压 30 kV,电流 20 mA,衍射角 2θ 的旋转范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$;按照 GB/T 10247—2008《纸浆·黏度的测定》测定爆破预处理后物料纤维素的平均聚合度。

1.5 纤维素酶水解

称取 1.0 g 爆破预处理后的荻物料,置于 100 mL

三角瓶中,加入 50 mL 乙酸-乙酸钠缓冲液(pH 4.8、浓度 0.1 mol/L),加入一定量纤维素酶,加入 0.4 mL 盐酸四环素混合均匀后,加蒸馏水至 100 mL;将三角瓶置于摇床内,50 ℃、200 r/min 反应 48 h。反应结束后,将三角瓶置于 90 ℃ 恒温水浴锅中进行灭活处理,取上清液测定酶水解液中葡萄糖含量。酶水解效率按照式(1)进行计算。

$$\text{酶水解效率} = \frac{0.9\rho V}{mw} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ 为酶水解液中葡萄糖质量浓度, g/L; V 为酶水解液的体积,实验中为 0.1 L; 0.9 为纤维素与葡萄糖转换系数; m 为试样质量, g; w 为试样中纤维素质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 化学组成分析

荻蒸汽爆破预处理前后主要化学组分的分析结果见表 1。由表 1 可知:蒸汽爆破预处理后,荻物料中半纤维素的质量分数大幅下降,并且随着爆破预处理强度的增加,物料中半纤维素不断降解溶出,其结果与 Sadder^[10]的研究结果一致。未处理荻原料中半纤维素质量分数为 24.68%,经爆破压力 2.2 MPa、维压时间 3 min 预处理后物料中半纤维素质量分数仅为 0.50%,与荻原料相比半纤维素的质量分数降低了 97.97%。蒸汽爆破预处理会破坏半纤维素中的糖苷键,使得绝大部分半纤维素水解成单糖以及低聚糖。随着半纤维素的降解,木质素也发生部分解聚和软化^[11]。木质素具有热可塑性,在玻璃态转化温度下,呈玻璃状固态。在爆破预处理过程中,当水蒸气温度高于木质素的玻璃态转化温度时,木质素软化变黏,有利于木质素的降解溶出。爆破预处理后荻物料中木质素质量分数有所下降,随着爆破预处理强度的进一步加强,木质素会发生重新聚合,木质素的质量分数又会有所上升。荻原料中木质素质量分数为 17.86%,经爆破压力 1.4 MPa、维压时间 7 min 预处理后荻物料中木质素质量分数仅为 10.04%,木质素质量分数降低了 43.78%。由于纤维素紧密的结晶结构,爆破预处理对纤维素的影响较小。由于爆破预处理过程中大部分半纤维素以及部分木质素降解溶出,导致爆破预处理后物料的纤维素相对质量分数有所增加,有利于纤维素酶水解反应的进行^[12-13]。未处理荻原料的纤维素质量分数 48.32%,经爆破压力 1.8 MPa、维压时间 3 min 预处理后物料的纤维素质

量分数高达 62.05%,与未处理荻物料相比纤维素质量分数增幅为 28.41%。

苯醇抽提物不仅包括物料中的树脂、蜡、脂肪等,还含有一些乙醚不溶物如单宁、色素等。由表 1 可知:随着维压时间的延长以及爆破压力增大,爆破预处理后物料中苯醇抽提物的质量分数逐渐提高。荻原料苯醇抽提物的质量分数为 4.46%,经爆破压力 1.4 MPa、维压时间 7 min 预处理后物料中抽提物的质量分数达到了 19.66%,苯醇抽提物质量分数提高了 3.4 倍,这是由于爆破预处理过程中,半纤维素中的乙酰基发生水解,产生一些酸性物质(乙酸为主),与高温水蒸气形成类酸性环境。在水蒸气和热的联合作用使得半纤维素以及部分木质素发生类酸性降解与热降解,从而使得爆破物料中苯醇抽提物质量分数的增加^[14]。

表 1 蒸汽爆破处理对荻物料主要化学组成的影响

Tab. 1 Effect of steam explosion treatment on the main chemical composition of *Triarrherca sacchariflora*

爆破压力/ MPa	维压时间/ min	质量分数/%			
		纤维素	半纤维素	酸不溶木质素	苯醇抽提物
0	0	48.32	24.68	17.86	4.46
1.2	3	54.21	5.19	12.29	12.79
1.4	3	55.45	3.18	12.94	16.10
1.6	3	57.45	1.70	11.01	17.53
1.8	3	62.05	1.30	11.21	19.97
2.0	3	61.54	1.06	13.51	20.53
2.2	3	61.32	0.50	12.53	21.35
1.4	1	51.34	11.07	15.31	10.25
1.4	3	55.45	3.02	12.41	16.95
1.4	5	58.14	1.90	11.50	18.73
1.4	7	54.15	1.40	10.04	19.66

2.2 结构表征分析

2.2.1 扫描电镜分析

爆破预处理前后荻扫描电镜图如图 1 所示。由图 1 可以看出:未爆破预处理荻物料纤维比较挺硬,呈束状排列。经过蒸汽爆破预处理后,荻物料的纤维形态变化比较明显,纤维束之间发生分离。随着爆破预处理条件加强,纤维分离程度增大。纤维与纤维之间相互缠绕交错,变得凌乱^[15]。未爆破预处理的荻物料纤维表面比较光滑,经过爆破预处理后荻物料纤维表面上有颗粒状物质产生,这是由于爆破预处理后纤维素内部的部分氢键发生断裂,形成了游离羟基,从而增加了纤维的吸附能力,在瞬间泄压放料时半纤维素降解产物以及部分软化木质素沉积在纤维表面上所引起的^[16]。同时,爆破预处理后纤维表面被撕裂,产生许多裂纹,纤维比表面积增加,有利于提高酶对

纤维素可及度。爆破预处理可以有效分离荻纤维,使纤维组织变得松散,改善荻草的纤维结构,可有效提高荻的酶水解效率。

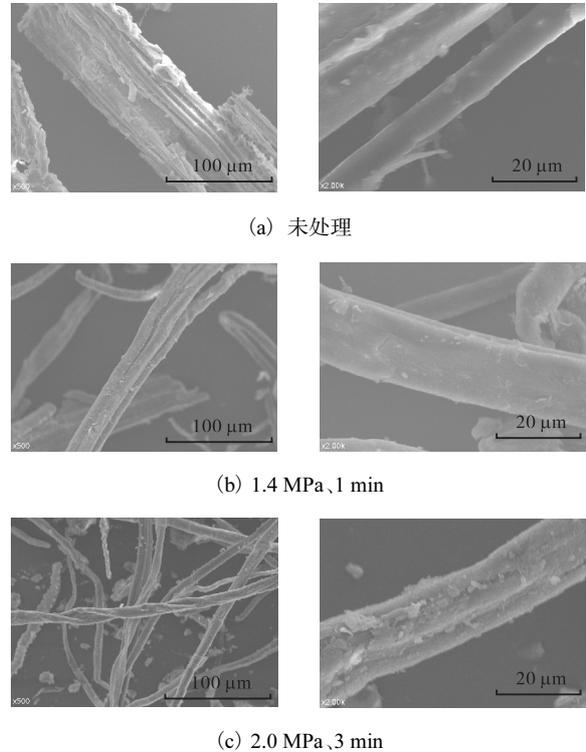


图 1 荻的扫描电镜图

Fig. 1 SEM of *Triarrherca sacchariflora*

2.2.2 红外光谱分析

据资料^[17]表明: β -D 葡萄糖苷的特征峰为 897 cm^{-1} 处的 β 糖苷键振动;纤维素的特征峰为 2900 、 1425 、 1374 cm^{-1} 处的 C—H 的收缩振动、 CH_3 的弯曲振动、C—H 的弯曲振动;半纤维素的特征峰为 1736 cm^{-1} 处的 C—O 伸展振动;木质素的特征峰为 1510 、 1600 cm^{-1} 处苯环的伸展振动和 C—O 伸展振动。

荻爆破预处理前后红外光谱图如图 2 所示。

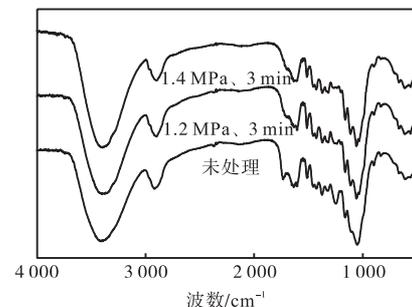


图 2 荻蒸汽爆破预处理前后红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of untreated and steam-explosion pretreated *Triarrherca sacchariflora*

由图 2 可知: 爆破预处理前后获的红外光谱图的主体结构基本相似, 仅仅是某些波长处吸收峰强度发生改变^[18]. 爆破预处理后物料纤维素 2 900、1 425、1 374 cm^{-1} 波长处的吸收强度变化不大, 说明爆破预处理后纤维素结构变化很小. 爆破预处理后物料在 1 160 cm^{-1} 处的吸收强度明显减弱, 说明纤维素大分子主要结合键 C—O—C 键发生了断裂, 爆破预处理后纤维素大分子平均聚合度降低, 对后续的酶水解有促进作用. 爆破预处理后, 获物料的羧基基团在 1 736 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显下降, 说明在爆破预处理过程中半纤维素结构遭到了严重破坏, 大部分半纤维素发生了降解. 1 505 cm^{-1} 和 1 600 cm^{-1} 是木质素的特征峰, 经过爆破预处理后, 两处波长处吸收峰强度略有降低, 说明木质素在爆破过程中结构遭到破坏发生部分降解.

蒸汽爆破预处理后大部分半纤维素以及部分木质素发生降解, 破坏了物料中半纤维素以及木质素对纤维素的保护作用, 有利于获物料酶水解反应的进行.

2.2.3 X 射线衍射分析

蒸汽爆破预处理前后获的 X 射线衍射图如图 3 所示.

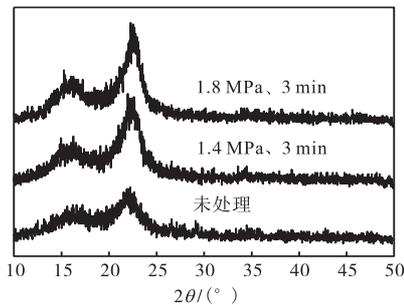


图 3 蒸汽爆破前后获的 X 射线衍射图

Fig. 3 Diagram of X-ray diffraction of untreated and steam-explosion pretreated *Triarrherca sacchariflora*

由图 3 可知: 爆破预处理前后获物料的结晶区的衍射峰在 22.5°和 16.3°附近, 纤维素的无定形区部分在 18.5°处. 经过蒸汽爆破预处理后, 获物料在 22.5°和 16.3°处衍射峰变得尖锐, 半峰宽减小, 而在 18.5°处衍射峰强度变化很小, 从而可以看出爆破预处理后获的相对结晶度有所增大. 在爆破预处理过程中, 纤维素的无定形区受到了损坏. 纤维素的结晶区由于结构比较致密仅仅是部分损坏, 因而相对结晶度增加, 但绝对结晶度有所下降, 这一结果与蒋建新等^[19]的研究结果相一致. 蒸汽爆破预处理后纤维素的绝对结晶度降低, 有利于获后续酶水解反应的进行.

2.2.4 蒸汽爆破对纤维素平均聚合度的影响

维压时间和爆破压力对纤维素平均聚合度的影响如图 4、图 5 所示.

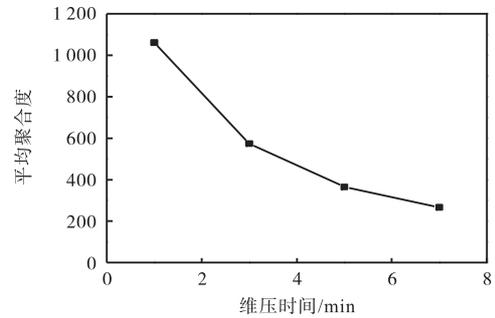


图 4 在压力 1.4 MPa 条件下维压时间对纤维素平均聚合度的影响

Fig. 4 Effects of the holding time on the degree of polymerization of cellulose under the condition of 1.4 MPa

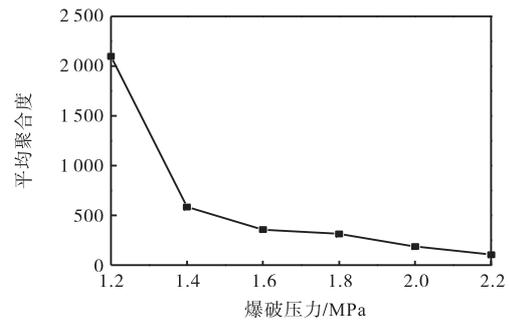


图 5 在维压时间 3 min 条件下爆破压力对纤维素平均聚合度的影响

Fig. 5 Effects of pressure on the average degree of polymerization of cellulose under the condition of 3 min

在爆破压力为 1.4 MPa 时, 随着维压时间的延长, 纤维素的平均聚合度呈下降趋势. 禾本科天然纤维素的平均聚合度约为 6 000 ~ 7 000, 维压时间 1 min 时的物料纤维素平均聚合度约为 1 061, 维压时间 7 min 时纤维素的平均聚合度降低到约 267.

在维压时间为 3 min 时, 随着爆破压力的增大, 纤维素平均聚合度不断降低. 在压力 1.2 MPa 时物料纤维素平均聚合度约为 2 098, 当爆破压力升高到 2.2 MPa 时物料纤维素的平均聚合度降低到 106. 这是由于在高温水蒸气作用下, 获物料中纤维素会发生热降解反应, 导致纤维素水解和氧化降解, 严重时还会产生纤维素的酸性水解反应. 纤维素结构中的糖苷键发生断裂, 一些 C—O 键与 C—C 键也会断裂, 进而使纤维素的平均聚合度降低, 从而促进了酶水解反应进行^[20].

2.3 纤维素酶水解分析

维压时间与爆破压力对荻酶水解效率的影响如图6、图7所示。在爆破压力为1.4 MPa时,随着维压时间的增加,爆破预处理后荻物料的酶水解效率不断提高。未处理荻原料酶水解效率仅为14.38%,经爆破压力1.4 MPa、维压时间7 min预处理后物料酶水解效率达到了86.23%,酶水解效率提高了将近5倍。

在维压时间为3 min时,随着爆破压力的增大,物料的酶水解效率呈上升趋势。经爆破压力2.2 MPa、维压时间3 min预处理后物料的酶水解效率达到了88.95%。

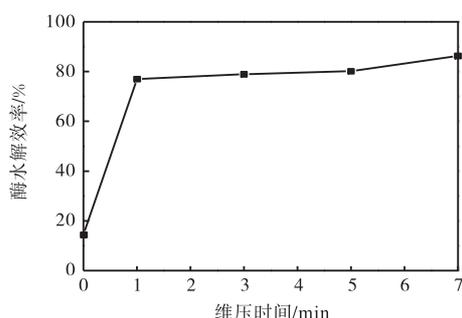


图6 在压力1.4 MPa条件下维压时间对荻酶水解效率的影响

Fig. 6 Effects of holding time on the enzymatic hydrolysis rate of *Triarrherca sacchariflora* under the condition of 1.4 MPa

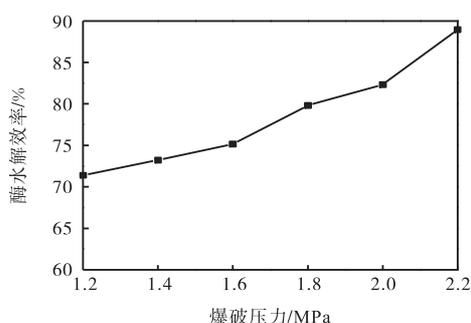


图7 在时间3 min条件下爆破压力对荻酶水解效率的影响

Fig. 7 Effects of pressure on the enzymatic hydrolysis of *Triarrherca sacchariflora* under the condition of 3 min

由图6、图7可以看出:爆破预处理显著提高了荻物料的酶水解效率。影响酶水解纤维素物料的主要因素是木质素的存在和纤维素紧密的结晶结构。蒸汽爆破预处理使得部分木质素和半纤维素发生降解,降低了纤维素的绝对结晶度和平均聚合度,提高了酶对纤维素底物的可及度,从而有效地提高了荻物料的酶水解效率。

物料酶解后红外光谱如图8所示。由图8可知:酶水解前后荻物料的红外光谱图主体基本相同,仅仅是部分波长处的吸收峰强度有所改变。荻原料酶处理前后纤维素的特征峰吸收处强度基本没有下降,说明未处理荻物料的酶水解效率比较低。经过爆破预处理后荻物料酶水解后纤维素在 2900 cm^{-1} 、 1425 cm^{-1} 、 1374 cm^{-1} 处吸收强度大幅下降, 897 cm^{-1} 处 β 糖苷键吸收峰强度明显减弱。这说明爆破预处理后物料中纤维素在酶水解过程中大量降解,爆破预处理显著提高了荻酶水解效率。

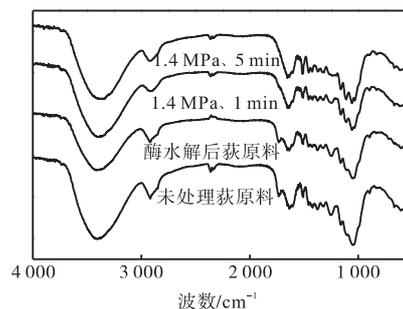


图8 物料酶解后红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of materials after enzymatic hydrolysis

3 结论

(1) 荻中纤维素质量分数较高,从生产燃料乙醇的角度,荻是潜在的优良纤维素原料。

(2) 爆破预处理后,绝大部分半纤维素发生降解。荻原料中半纤维素质量分数为24.68%,经爆破压力2.2 MPa、维压时间3 min预处理后物料中半纤维素质量分数仅为0.50%,半纤维素的质量分数降低了97.97%。爆破预处理后木质素质量分数略有降低,经爆破压力1.4 MPa、维压时间7 min预处理后物料的木质素质量分数仅为10.04%,木质素质量分数降低了43.78%;在爆破预处理过程中,纤维素质量分数增大,经爆破压力1.8 MPa、维压时间3 min预处理后物料的纤维素质量分数高达62.05%,与未处理荻物料相比纤维素质量分数增幅为28.41%;荻物料中苯醇抽提物质量分数经过爆破处理后有所提高。

(3) 通过扫描电镜观察,经过蒸汽爆破预处理后,纤维束之间发生分离,纤维之间相互缠绕,纤维表面出现许多裂纹。与未处理荻原料相比,爆破预处理后酶与荻物料的有效接触面积增加。蒸汽爆破预

处理后,纤维素的相对结晶度增大,但绝对结晶度下降.随着预处理强度的增加,纤维素的平均聚合度不断减小.

(4)蒸汽爆破预处理可以显著提高荻的纤维素酶水解效率,未处理荻原料的酶水解效率仅为14.38%,经爆破压力2.2 MPa、维压时间3 min 预处理后荻物料的纤维素酶水解效率最高可达到88.95%.

参考文献:

- [1] Gray K A, Zhao L, Emptage M. Bioethanol[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2006, 10(2): 141-146.
- [2] 勇强,徐勇,宋向阳,等.玉米秸秆生物法制取酒精的中间试验[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, 14(3): 37-40.
- [3] 高瑞芳,张建国.能源草研究进展[J]. *草原与草坪*, 2013, 33(1): 89-96.
- [4] 胡惠仁,石淑兰,冯文英.芦苇与荻木素结构及对制浆性能的影响[J]. *纤维素科学与技术*, 2000, 8(2): 23-29.
- [5] 王堃,蒋建新,宋先亮.蒸汽爆破预处理木质纤维素及其生物转化研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2006, 40(6): 37-42.
- [6] Laser M, Schulman D, Allen S G, et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 81(1): 33-44.
- [7] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6): 673-686.
- [8] Hendriks A T W M, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 10-18.
- [9] Kim T H, Taylor F, Hicks K B. Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13): 5694-5702.
- [10] Saddler J N. Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues[M]. UK Wallingford: CAB International, 1993.
- [11] Hsu T A, Ladisch M R, Tsao G T. Alcohol from cellulose[J]. *Chem Tech*, 1980, 10(5): 315-319.
- [12] 黄崇杏,王双飞,杨崎峰,等.低压蒸汽爆破处理对蔗渣浆化学组分的影响[J]. *造纸科学与技术*, 2005, 24(2): 16-18.
- [13] 陈尚研,勇强,徐勇,等.蒸汽爆破预处理对玉米秸秆化学组成及纤维结构特性的影响[J]. *林产化学与工业*, 2009, 29(增刊): 33-38.
- [14] 关莹,高慧,张龙娃.蒸汽爆破预处理对毛竹化学组成和纤维形态的影响[J]. *安徽农业大学学报*, 2012, 39(6): 899-903.
- [15] 徐红,徐勇,勇强,等.蒸汽爆破预处理对红柳木质组分及酶解性能的影响[J]. *林业科学*, 2012, 48(11): 92-97.
- [16] Chen H Z, Liu L Y. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(3): 666-676.
- [17] 陈洪章,李佐虎.麦草蒸汽爆破处理的研究: II.麦草蒸汽爆破处理作用机制分析[J]. *纤维素科学与技术*, 1999, 7(4): 14-22.
- [18] 罗海,岳磊,王乃雯,等.蒸汽爆破处理对竹纤维的影响[J]. *林业科技开发*, 2014, 28(2): 45-48.
- [19] 蒋建新,刘圣英,马雅琦,等.蒸汽爆破预处理对沙柳组成及纤维结构性能影响研究[J]. *现代化工*, 2008, 28(增刊): 49-53.
- [20] 廖双泉,邵自强,马凤国,等.剑麻纤维蒸汽爆破处理研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2002, 10(1): 45-49.

责任编辑:周建军