

碱解聚对玉米秸秆的影响

王凤芝^{1,2}, 马玉龙^{1,2*}

(1. 宁夏大学能源化工国家重点实验室培育基地, 银川 750021;

2. 宁夏能源化工重点实验室, 银川 750021)

摘要:以玉米秸秆为研究对象, 氢氧化钠为解聚剂, 研究了碱解聚前后玉米秸秆组份、表面形态、化学官能团和纤维结晶度的变化。结果表明: 玉米秸秆中木质素的主要组成单体是 H-木质素, 解聚液中的酚类物质有 4-羟基苯甲醛、香草醛、紫丁香醛、对香豆酸和阿魏酸。玉米秸秆经碱解聚, 表面形态变得疏松而多孔, 红外光谱下木质素的特征吸收峰消失, 85% 的木质素和 52% 的半纤维素被脱除, 而纤维素的相对含量增加, 结晶度增大。说明碱解聚有利于后续酶解和(或)其它生化方法的实施, 以实现秸秆纤维的高值转化。

关键词:玉米秸秆; 碱; 解聚; 木质素; 酚类物质

尽管秸秆类生物质在生产纤维素乙醇中具有可观的应用前景, 但其高度复杂的聚合结构阻碍了秸秆直接糖化和发酵。因此, 对秸秆类复杂高分子聚合物实施解聚处理, 是实现秸秆生物质能源或纤维素化学品制造的关键第一步^[1], 其目的就是改变或去除各种结构和(或)化学障碍, 增加纤维素酶解率和转化效果。目前研究报道的解聚方法主要有物理法、化学法、生物法或几种方法的耦合^[2~5], 其中化学法中的酸或碱解聚研究, 目前主要集中在解聚后秸秆固相组成及其性质等方面, 而对于解聚机理、解聚过程产物变化研究较少, 尤其在木质素存在形态、组成单体及解聚产物等方面的研究甚少。更重要的是, 由于秸秆天然结构复杂, 加之秸秆来源和种类不同, 致使同一种方法解聚处理不同类型秸秆或不同方法处理同一种秸秆, 所得到的解聚效果大相径庭^[6], 其主要原因是人们缺乏对秸秆解聚机制科学问题的深层次认识, 无法从原子经济性角度设计和优化秸秆定向解聚方案。

由于 OH^- 对木质素降解有较好的选择性, 可以有效脱除木质素, 进而有利于后续酶解糖化。因此, 本研究以玉米秸秆为研究对象, NaOH 为解聚剂, 研究碱对秸秆木质素的解聚效果及木质素降解产物组成, 并通过傅立叶红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等技术对比表征分析解聚前后秸秆形貌及结构变化, 旨在农作物秸秆分子解聚机制的研究提供科学数据。

1 实验部分

1.1 材料

玉米秸秆原料来源于宁夏银川市西夏区附近农田。经自来水洗净, 风干, 过 80 目筛, 然后用苯-乙醇(2:1, V:V)索式提取 6h, 得到脱蜡玉米秸秆, 在 105℃ 烘箱里烘干备用。

1.2 试剂

葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、对香豆酸、阿魏酸、甲醇和乙腈均为色谱纯, 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 4-羟基苯甲醛、香草醛、紫丁香醛和硫酸均为分析纯, 购自上海安研试剂公司; 所用水为超纯水; 氢氧化钠为分析纯, 购自天津市北联精细化学品开发有限公司。

1.3 玉米秸秆碱解聚

取 1.5g 脱蜡玉米秸秆, 加入质量分数 2% 的 NaOH 溶液 20mL, 在温度 80℃ 恒温水浴摇床中反应

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.06.007

收稿: 2014-08-13; 修回: 2014-12-23;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 21266023);

作者简介: 王凤芝(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事资源开发和生物质能源的研究;

* 通讯联系人, E-mail: nxylma@163.com.

(0.5、1、2、4 和 6h)后,固液分离,液体部分用稀 HCl 溶液调节 pH 至中性,经 0.22 μ m 滤膜过滤,得到水解液待测样品,固体残渣用蒸馏水洗涤至中性,105℃烘干,待测。

1.4 样品测定

解聚前后秸秆主要成分分析采用美国国家再生能源实验室(NREL)推荐的方法^[7]。解聚液中 4-羟基苯甲醛、香草醛、紫丁香醛、对香豆酸和阿魏酸含量用高效液相色谱仪(LC-20AT,日本)测定。色谱条件为:色谱柱:InertSustain® C18 柱(4.6mm×250mm,5 μ ,日本),检测波长 280nm,流速 1mL·min⁻¹,0.5%醋酸-甲醇梯度洗脱,进样量 20 μ L。

处理前后秸秆结构用傅里叶红外光谱仪(FTIR-8400S,日本)测定,波数范围从 4000~500cm⁻¹,扫描次数 50,分辨率 4cm⁻¹,溴化钾压片。秸秆表面形态用场发射扫描电子显微镜(JSM7500F,日本)观察,秸秆纤维结晶度用 X-射线衍射仪(Dmax2200PC,日本)表征。

2 结果与讨论

2.1 解聚液产物分析

研究表明,木质素的苯丙烷类单体组成有对羟基苯基结构(H-木质素)、愈创木基苯基结构(G-木质素)和紫丁香基苯基结构(S-木质素)三种。一般而言,4-羟基苯甲醛和对香豆酸源于 H-木质素,香草醛源于 G-木质素,而紫丁香醛源于 S-木质素^[8,9]。由表 1 可见,碱解聚后产物中木质素解聚单体以 H 型为主,其次是 G 型和 S 型。更重要的是,在玉米秸秆的碱解聚液中检测到 4-羟基苯甲醛、香草醛、紫丁香醛、对香豆酸和阿魏酸,这与王凤芝等^[10]在酸处理玉米秸秆后的解聚液中只检测到阿魏酸和对香豆酸的结果不一致,提示 OH⁻可作用于木质素将其降解为酚类单体,而 H⁺对木质素可能无显著降解作用。但不论是酸解还是碱解,在玉米秸秆的解聚液中均检测到阿魏酸和对香豆酸。Ralph 等^[11]认为在禾本科类植物中半纤维素与木质素以半纤维素-酯-阿魏酸-醚-木质素桥联的方式连接,而大多数对香豆酸通过酯键与木质素的侧链连接。由此可见,OH⁻催化水解了半纤维素和木质素之间连接的酯键和醚键以及对香豆酸与木质素间连接的酯键,从而形成阿魏酸和对香豆酸。

表 1 不同时间碱解聚液中酚类物质含量
Table 1 Concentrations of phenolic compound in alkali depolymerization liquid after different times

酚类化合物	含量/(mg·mL ⁻¹)				
	0.5h	1h	2h	4h	6h
4-羟基苯甲醛	0.005	0.013	0.017	0.017	0.020
香草醛	0.004	0.010	0.014	0.019	0.030
紫丁香醛	0.003	0.003	0.007	0.012	0.015
对香豆酸	0.203	0.943	1.050	1.001	1.050
阿魏酸	0.183	0.279	0.286	0.291	0.298
H-木质素	0.208	0.956	1.067	1.018	1.066
G-木质素	0.004	0.010	0.014	0.019	0.030
S-木质素	0.003	0.003	0.007	0.012	0.015

2.2 化学组成分析

表 2 是 NaOH 解聚前后玉米秸秆组份变化及秸秆固体转化率的测定结果。由表 2 可见,随解聚时间的延长,秸秆的质量损失增多。解聚 4h 后秸秆的质量损失达 45.08%,酸不溶性木质素的解聚程度要明显高于酸溶性木质素的解聚程度,其含量降低了近 85%,其原因可能是由于两种类型的木质素在酸性和碱性环境中的溶性不同所致。与此同时,52%的半纤维素也被脱除或降解,说明碱解聚秸秆主要是通

过降解木质素和部分半纤维素,从而提高了纤维素的相对含量。

表 2 碱解聚前后玉米秸秆组份含量的变化

Table 2 Changes of component content of corn straw before and after depolymerization with alkali

解聚时间/h	质量损失/%	纤维素含量/%	半纤维素含量/%	木质素含量/%	
				AIL ^a	ASL ^b
0	100%	41.13	24.43	15.83	10.29
0.5	68.95	39.73	11.63	4.43	10.15
2	58.62	41.20	10.03	3.03	10.11
4	45.08	51.88	11.51	2.43	9.95
6	43.85	51.75	10.85	2.40	9.56

^a 酸不溶性木质素; ^b 酸溶性木质素。

2.3 FT-IR 表征分析

本研究采用红外光谱技术对 NaOH 解聚前后玉米秸秆的结构变化进行了表征,图 1 和表 3 分别是碱解聚前后秸秆的 FT-IR 图和吸收峰的谱峰归属。由图 1 可见,解聚后木质素的特征吸收峰变化很大,在 1641、1608、1508、1436、1375、1332 和 1235cm⁻¹ 处的吸收峰基本消失,说明在碱解聚下木质素分子结构被破坏,降解成小分子物质。图 1 中纤维素和半纤维素 C—H 变形,1375cm⁻¹ 吸收强度减弱,说明纤维素和半纤维素的形态构型发生了改变,波数在 3407cm⁻¹ 处 O—H 伸缩振动谱带减弱,也说明部分纤维素分子的氢键被破坏,使纤维素对酶及其它生化试剂的可及度增加,有利于秸秆纤维素的高值转化与利用。

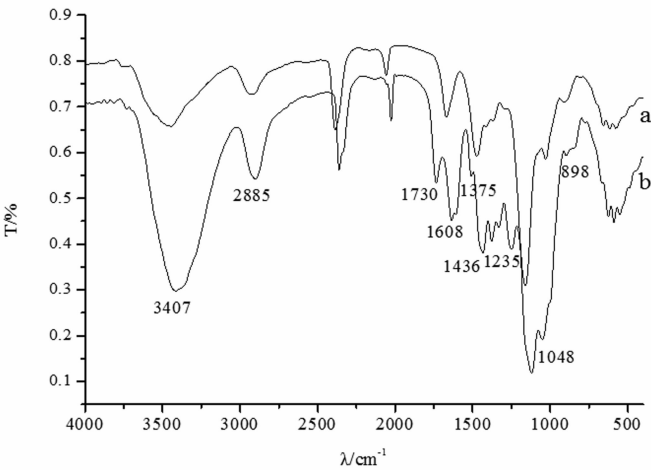


图 1 玉米秸秆碱解聚前后傅里叶红外光谱图
(a) 碱解聚后秸秆; (b) 碱解聚前秸秆原样

Figure 1 FT-IR spectra of corn straw before and after depolymerization with alkali
(a) corn straw after alkali depolymerization; (b) original corn straw before alkali depolymerization

2.4 SEM 形态观察

图 2 是玉米秸秆经碱解聚前后的 SEM 图。在未解聚处理前,玉米秸秆表面形态完整、紧凑,是一个有机整体,未见小孔裂缝(见图 2a),其原因在于木质素和半纤维素通过共价键包裹纤维素形成的结晶结构具有较高的稳定性,同时分子间的氢键作用也更加巩固了木质纤维素结构的韧性。图 2b 和 2c 分别是经碱解聚 2h 和 6h 后秸秆的 SEM 图,由该图可见,解聚后秸秆表面剥离开来,表面疏松,形成孔道和层状结构,随着解聚时间的延长,表面剥离现象明显,其原因是由于在碱性环境下,秸秆结构被破坏,秸秆中木质素和部分半纤维素被脱除。该结果与光谱和化学分析结果相一致。

表 3 玉米秸秆碱解聚前后 FTIR 的吸收峰归属

λ/cm^{-1}	归属 [12~14]	解聚前秸秆原样 λ/cm^{-1}	解聚后秸秆 λ/cm^{-1}
3550~3200	聚合物的 O—H 伸缩振动	3408	3458
3000~2850	C—H 伸缩振动(CH_3, CH_2)	2885	2926
1740~1720	C=O 伸缩振动	1730	1690
1640~1636	芳环骨架的 C=O 振动	1641	—
1600~1590	C=O 的振动和芳环骨架振动	1609	—
1513~1500	芳香族骨架振动	1508	—
1450~1400	芳香族骨架振动	1437	—
1375~1360	纤维素和半纤维素中 C—H 变形	1375	1371
1330~1320	紫丁香芳环的 C—O 振动	1333	—
1241~1236	甲氧基, C—C, C—O, C=O 伸缩振动	1236	—
1048~1036	纤维素的 C—O 拉伸振动	1048	1024
899~887	纤维素的 C—H 变形	899	895

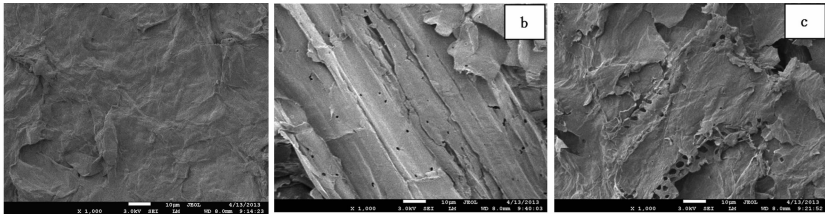


图 2 玉米秸秆碱解聚前后的扫描电子显微镜图($\times 1000$)
(a) 0h; (b) 2h; (c) 6h

Figure 2 SEM images of corn stalk before and after treatment with alkali for (a) 0 h, (b) 2h, and (c) 6h ($\times 1000$)

2.5 XRD 分析

图 3 是玉米秸秆经碱解聚前后的 X 射线衍射谱图。碱解聚后在(002)、(101)和(040)晶面处的衍射

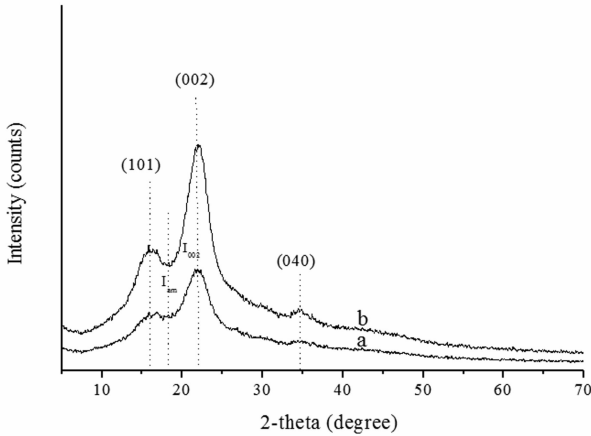


图 3 碱解聚前后玉米秸秆的 X 射线衍射图
(a) 碱解聚前秸秆原样; (b) 碱解聚后秸秆

Figure 3 X ray diffraction pattern of corn stalk before and after depolymerization with alkali
(a) original corn straw before alkali depolymerization; (b) corn straw after alkali depolymerization

强度发生了变化,随着解聚时间的延长,秸秆中木质素被脱除,纤维素的结晶度增大。经对比分析和计算,碱解聚后产物的纤维素结晶度(68%)比未解聚前(50.9%)提高了 17.1%,这是由于碱解聚后木质素的脱除及纤维素无定型区的溶胀后,使纤维素的相对含量增加,结晶度随之增加。郑敏霞等^[15]认为碱解聚后纤维素分子发生有序重排,进行了次期结晶,使非结晶部分和晶体结构不完整部分继续结晶,从而使结晶度增大。

3 结论

(1)在 80℃和 2% NaOH 解聚条件下,玉米秸秆解聚液中酚类产物有 4-羟基苯甲醛、香草醛、紫丁香醛、对香豆酸和阿魏酸。玉米秸秆中木质素的组成单体主要是 H 型木质素,其次是 G 型和 S 型木质素;

(2)碱解聚后,玉米秸秆中酸不溶性木质素脱除率达 85%,半纤维素脱除率达 52%。秸秆解聚后表面结构疏松,有利于秸秆纤维素的酶解及其它高效转化方法的实施。

参考文献:

- [1] Du S k, Zhu X N, Wang H, Zhou D Y. *Bioresour Technol*, 2013, 148: 494~500.
- [2] Saha B C, Cotta M A. *New Biotechnol*, 2010, 28: 10~16.
- [3] Castro E, Diaz M J, Cara C, Ruiz E, Romero I, Moya M. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 1270~1276.
- [4] Sun Y G, Ma Y L, Wang Z, Yao J K. *Bioresour Technol*, 2014, 158: 307~312.
- [5] 孙永刚, 马玉龙, 麻晓霞, 常璇, 惠兴育, 孙瑞珠. *中国粮油学报*. 2013, 28(3): 29~35.
- [6] Talebnia F, Karakashev D, Angelidaki I. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 4744~4753.
- [7] NREL, Biomass Analysis Technology Team, National Renewable Energy. USA, 2005. http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
- [8] Baskin T I. *Annu Rev Cell Dev Biol*, 2005, 21: 203~222.
- [9] Palmqvist E, Hahn-Hagerdal B. *Bioresour Technol*, 2000, 74: 25~33.
- [10] 王凤芝, 常璇, 马玉龙. *中国粮油学报*, 2014. 已录用.
- [11] Ralph J, Helm R F, Quideau S, Hatfield R D. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1992, 21: 2961~2969.
- [12] Lawther J M, Sun R C, Banks W B. *J Agric Food Chem*, 1996, 44: 1241~1247.
- [13] Liu R, Yu H, Huang Y. *Cellulose*, 2005, 12:25~34.
- [14] Pandey K K, Pitman A J. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2003, 52:151~160.
- [15] 郑明霞, 李来庆, 郑明月, 王旭, 马海玲, 王凯军. *环境科学与技术*, 2012, 35(6):27~31.

Effect of Alkali Depolymerization on Corn Stalk

WANG Feng-zhi^{1,2}, MA Yu-long^{1,2*}

(1. *State Key Laboratory Cultivation Base of Energy Sources and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;*

2. *Key Laboratory of Energy Sources and Chemical Engineering, Yinchuan 750021, China)*

Abstract:The objective of this study was to investigate the changes of component, surface morphology, functional groups, and crystallinity of corn stalk before and after depolymerization with NaOH. The results showed that H-lignin was mainly constitutional unit of lignin in corn stalk. The phenolic compounds in liquid of the depolymerized corn stalk were 4-hydroxybenzaldehyde, vanilline, lilac aldehyde, p-coumaric acid, and ferulic acid. After alkali depolymerization, the surface morphology of corn stalk became loose and porous, the characteristic absorption peak of lignin disappeared in infrared spectroscopy, about 85% of lignin and 52% of hemicellulose were removed and thereby resulted in the increase of relative content and crystallinity of cellulose. These results may be beneficial to further enzymolysis and/or other biochemical methods for high value transformation of straw fiber.

Key words:Corn stalk; Alkali; Depolymerization; Lignin; Phenolic compound